

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 882**

51 Int. Cl.:

D01F 2/00 (2006.01)
D01D 5/06 (2006.01)
D01D 10/00 (2006.01)
C08L 1/02 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08J 3/075 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2010** **PCT/AT2010/000479**
87 Fecha y número de publicación internacional: **07.07.2011** **WO11079331**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2010** **E 10810732 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019** **EP 2519665**

54 Título: **Cuerpos moldeados celulósicos funcionalizados y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

28.12.2009 AT 20402009

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.12.2019

73 Titular/es:

LENZING AG (100.0%)
Werkstrasse 2
4860 Lenzing, AT

72 Inventor/es:

SCHUSTER, KURT, CHRISTIAN;
ABU ROUS, MOHAMMAD;
HAIBUCHER, KARL, MICHAEL;
RICHARDT, DORIS;
REDLINGER, SIGRID;
FIRGO, HEINRICH y
KRONER, GERT

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 734 882 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 funcionalizados y procedimiento para su producción

La presente invención se refiere a un procedimiento para la incorporación de sustancias funcionales con escaso rendimiento de impregnación en un cuerpo moldeado de celulosa, teniendo lugar la incorporación en un cuerpo moldeado de celulosa nunca secado durante su producción después de la conformación sin modificación química. Con ello, representa una vía nueva para la funcionalización de fibras de Lyocell por la cual se pueden incorporar funcionalidades que no se pueden alcanzar en absoluto o solo de un modo esencialmente más complejo con procesos habituales.

Estado de la técnica

Los productos textiles y las fibras celulósicos pueden funcionalizarse o modificarse químicamente de diferentes maneras. Así, por ejemplo, en la producción de las fibras se pueden hilar sustancias. También después de la producción de las fibras propiamente dicha puede tener lugar todavía durante el proceso una derivatización química; en este caso, se producen enlaces covalentes. Además, las fibras pueden elaborarse mecánicamente para formar etapas intermedias, tales como hilo, tejido de telar, tejido de punto o velo, o para preparar el producto textil acabado y ser modificadas al final o durante la preparación del producto textil ser modificadas mediante procesos, tales como tinción, vaporización, o mediante aplicación de sustancias mediante aglutinantes.

La hilatura presupone una buena distribución de la sustancia aditiva con el fin de que se conserven la capacidad de hilatura en el proceso y suficientes propiedades mecánicas de las fibras del producto final. Por lo tanto, las sustancias a incorporar deben ser solubles en la masa de hilatura o dispersables de manera uniforme y estable en partículas suficientemente pequeñas. Además, la sustancia aditiva debe ser químicamente estable bajo las condiciones del proceso y a través del tiempo de permanencia en el proceso. Ejemplos en el procedimiento Lyocell son la producción de fibras mateadas mediante la adición de pigmento de TiO_2 , la producción de fibras teñidas por hilatura mediante negro de carbono dispersado (Wendler et al. 2005) o la hilatura de colorantes de tina (Manian, A.P., Rüf, H., Bechtold, T., "Spun-Dyed Lyocell". *Dyes and Pigments*, 74 (2007) 519-524), la producción de fibras con propiedades del intercambiador de iones (Wendler F., Meister F., Heinze T., *Studies on the Thermostability of Modified Lyocell Dopes*. *Macromolecular Symposia* 223(1), PG: 213-224 (2005)) o una elevada sorción de agua mediante superabsorbentes (documento US 7052775).

En el proceso Lyocell, el disolvente NMMO puede desencadenar reacciones químicas que pueden destruir sustancias sensibles, pero también desestabilizar la propia masa de hilatura y conducir a exotermias, p. ej., sustancias de acción ácida son peligrosas a este respecto. Además, las sustancias volátiles y volátiles en forma de vapor de agua pueden evaporarse en el evaporador de película en el que la celulosa es llevada a solución en vacío mediante la evaporación de agua.

A las sustancias químicamente inestables pertenecen sustancias lábiles frente a la hidrólisis, tales como ésteres (p. ej., grasas y aceites), amidas (p. ej., proteínas) y polisacáridos unidos de forma alfa-glicósídica (p. ej., almidón); además, sustancias sensibles a la oxidación que son oxidadas por NMMO (p. ej., antioxidantes y vitaminas).

Además, existen sustancias que son difíciles de separar del baño de hilatura y, por lo tanto, dificultan la recuperación del disolvente. Un ejemplo de ellas son las parafinas que se emplean, entre otros, como materiales de cambio de fases (Phase Change Material; PCM). El octadecano se utiliza como material de cambio de fase. Puede ser incluido mediante microencapsulación, y las microcápsulas pueden aplicarse mediante aglutinantes sobre materiales textiles. Además, se describe que el octadecano o materiales similares pueden hilarse para formar fibras de Lyocell como microcápsulas (documento EP 1658395) o en forma pura.

Una solicitud de patente japonesa más reciente (documento JP 2008-303245) describe la incorporación por hilatura de aceite de oliva en fibras de viscosa y cupro con efecto antioxidante. También aquí la incorporación por hilatura tiene el gran inconveniente de que los circuitos en el proceso de hilatura son ensuciados y de que las propiedades de las fibras muestran, en comparación con fibras exentas de aceite, propiedades mecánicas de las fibras peores.

A partir del documento WO 2004/081279 se conoce fabricar fibras cationizadas en el proceso de viscosa mediante la incorporación por hilatura de un polímero catiónico. Mediante la incorporación por hilatura se generan ya también películas de Lyocell con poliDADMAC (Yokota, Shingo; Kitaoka, Takuya; Wariishi, Hiroyuki, *Surface morphology of cellulose films prepared by spin coating on silicon oxide substrates pretreated with cationic polyelectrolyte*, *Applied Surface Science* (2007), 253(9), 4208-4214). La incorporación por hilatura en Lyocell es asimismo también posible, pero una fibra funcionalizada de este modo extrae, al igual que todas las sustancias catiónicas, colorantes y otras impurezas del baño de hilatura. Por lo tanto, en este caso se plantean problemas con decoloraciones, lo cual supone un gran inconveniente para el producto final.

Almidones catiónicos se incorporaron asimismo por hilatura en fibras de Lyocell (Nechwatal, A.; Michels, C.; Kosan, B.; Nicolai, M., *Lyocell blend fibers with cationic starch: potential and properties*, *Cellulose* (Dordrecht, Holanda) (2004), 11(2), 265-272). Estas sustancias se incorporaron, por lo tanto, todas, mediante hilatura, no mediante un tratamiento posterior.

La disolución de proteínas ya se describe en la patente base de Lyocell de Johnson de 1969 (documento GB 1144048). Existen otras numerosas patentes para la incorporación por hilatura de proteínas, p. ej., los documentos WO 2002044278 y JP 2001003224. El documento japonés describe la incorporación por hilatura de proteína de la leche en viscosa. Debido a la actividad hidrolítica del NMMO, los rendimientos en procesos de hilatura prácticos son, sin embargo, bajos y los productos de degradación impurifican el baño de hilatura y dificultan la recuperación del disolvente. Además, en el caso de proteínas biológicamente activas, tales como enzimas, no es aceptable una degradación hidrolítica descontrolada o una modificación estructural, a menudo por motivos de calidad.

La aplicación de gelatina como material biocompatible se describe repetidas veces (p. ej., Talebian et al. 2007). Las ventajas son, entre otras, una buena expansión en agua, biocompatibilidad, capacidad de degradación biológica y comportamiento no sensibilizante, además los bajos costes del material. Sin embargo, el empleo de gelatina como material está limitado, debido a la capacidad de carga mecánica muy limitada de cuerpos moldeados, p. ej., películas a base de gelatina. Soluciones conocidas para ello son la aplicación de capas delgadas sobre soportes, y la reticulación, p. ej., con aldehídos bifuncionales. El nuevo enfoque de los autores de la presente invención es la generación de una superficie con contenido en gelatina mediante la inclusión de gelatina en los poros de fibras de Lyocell. Las propiedades mecánicas del material compuesto se determinan en este caso por la fibra de Lyocell, las propiedades biológicas de la superficie de las fibras por la gelatina. Ciertamente, p. ej., a partir del documento EP 0878133 o DE 1692203 se conoce incorporar gelatina en envolturas de alimentos y películas de envasado a base de celulosa. A partir del documento AT 007617 U1 se conoce incorporar gelatina mediante hilatura en fibras de viscosa. Los rendimientos de este proceso se encuentran, según el documento AT 007617 U1, sin embargo, solo en aproximadamente 15-45%, por lo tanto, la mayor parte de la gelatina se pierde en el proceso.

Además, a partir del documento WO 97/07266 se conoce incorporar gelatina en una solución de hilatura para la producción de fibras de Lyocell. Allí se reivindica también la incorporación de sustancias nucleofílicas, p. ej., gelatina, en el baño de hilatura, pero no se describe con mayor detalle. Si la gelatina está presente en el baño de hilatura, esto tiene además inconvenientes similares tales como la incorporación por hilatura directa. La gelatina, sin embargo, está ciertamente menos solicitada térmicamente por el valor del pH del baño de hilatura y la actividad hidrolítica del NMMO al 20-30%. Además, el circuito del disolvente se contamina con gelatina, lo cual conduce a dificultades en la recuperación del disolvente.

En el documento EP 2062922 A1 se describe que eventualmente pueden añadirse aditivos a un sistema disolvente de celulosa en disolventes iónicos o próticos.

El documento WO 2004/007818 se refiere al tratamiento de cuerpos moldeados celulósicos según el procedimiento del aminoóxido con un polímero de quitosano que es en esencia totalmente soluble en una solución de hilatura estándar.

El documento WO 2009/092121 se refiere al tratamiento de un cuerpo moldeado celulósico con una dispersión alcalina que contiene partículas de quitosano no disueltas.

La técnica textil conoce una amplia gama de procesos en los que productos textiles celulósicos son modificados químicamente. Los colorantes se incorporan en las fibras durante la tinción a partir de soluciones acuosas y se fijan sobre el producto textil durante la estampación mediante aglutinantes. En función de la naturaleza química, el colorante se adhiere mediante su afinidad química con respecto a la celulosa (colorantes directos), mediante una reacción después de la penetración en las fibras forma agregados insolubles en las fibras (p. ej., colorantes de tina) o forma enlaces químicos covalentes con la celulosa (colorantes reactivos).

En relación con la presente invención, los colorantes directos son particularmente relevantes.

La incorporación de colorantes directos en productos textiles celulósicos tiene lugar, en principio, mediante la inmersión del producto textil en una solución del colorante, calentamiento opcional y secado del producto textil. La unión del colorante a las superficies internas de las fibras celulósicas se determina mediante fuertes interacciones no covalentes y no requiere reacción química alguna. La propiedad de los colorantes de difundirse a partir de la solución preferiblemente en las fibras y de depositarse en ellas se designa como sustantividad. Ésta repercute en el sentido de que la distribución del colorante entre la solución y las fibras se encuentra fuertemente del lado de las fibras. Una medida para esta distribución es el coeficiente de distribución, la relación de la concentración de colorante en el sustrato (producto textil) a la concentración de colorante en el baño de tinción bajo las condiciones de una tinción por extracción en equilibrio. Moléculas con un elevado coeficiente de distribución K entre el sustrato y la solución se designan como altamente sustantivas. Para el coeficiente de distribución y , por consiguiente, como medida para la sustantividad, se cumple:

$$K = D_f / D_s$$

en donde D_f es la concentración de colorante en el sustrato [mmol/kg] y D_s es la concentración del colorante en la solución [mmol/L]. Para colorantes directos, este coeficiente de distribución K se encuentra en 10 a 100 L/kg o es todavía más alto (Zollinger, H., Color Chemistry. 2ª Edición Revisada, editorial Chemie, Weinheim, 1991).

Otras funcionalidades pueden alcanzarse mediante la síntesis de polímeros sobre el propio producto textil, p. ej., un apresto exento de arrugas, también denominado “acabado permanente” o “apresto de resina”. En aprestos de resina de este tipo pueden incluirse también otras sustancias. P. ej., la proteína de la seda, sericina, fue fijada mediante un acabado permanente (A. Kongdee; T. Bechtold; L. Teufel, "Modification of cellulose fiber with silk sericin", Journal of Applied Polymer Science, 96 (2005) 1421-1428), y quitosano se aplicó sobre productos textiles. Un inconveniente de una unión de resina de este tipo es que biomoléculas sensibles pierden su funcionalidad, o que sustancias superficialmente activas pueden perder su efecto mediante la inclusión en la resina. El estado nunca secado de fibras de Lyocell es el estado en el que se encuentran las fibras después del proceso de hilatura, la regeneración de la celulosa a partir de la solución de hilatura y la separación por lavado del disolvente NMMO antes de la primera etapa de secado. Las fibras de celulosa en estado nunca secado se diferencian de aquellas en estado secado y humedecido de nuevo por una porosidad esencialmente mayor. Esta porosidad se caracterizó ya de forma extensa (Weigel, P.; Fink, H. P.; Walenta, E.; Ganster, J.; Remde, H. Structure formation of cellulose man-made fibers from amine oxide solution. Cellul. Chem. Technol. 31: 321-333; 1997; Fink, HP; Weigel, P; Purz, H., Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO solutions. Prog. Polym. Sci. 26:1473; 2001; Vickers, M; NP Briggs, RI Ibbett, JJ Payne, SB Smith, Small-angle X-ray scattering studies on Lyocell fibers; Polymer 42 (2001), 8241-8242;). Asimismo, la absorción de agua de las fibras es mayor en estado nunca secado. Otros autores informan también sobre un fuerte aumento de la cristalinidad durante el secado (Wei, M., Yang, G. et al, Holzforschung 63, 23-27 (2009)) a partir de la evaluación de la dispersión de rayos X de ángulo amplio.

Propiedades típicas de las fibras de Lyocell nunca secadas y secadas:

Estado	WRV	Cristalinidad (2)	Orientación como FWHM en °(1)	Diámetro del racimo (nm) (3)	Diámetro medio de poros, húmedos, según SAXS (1)	Longitud de los poros (1)
Nunca secadas	110%	Ca 15%	19°	17	5,2 nm	500 nm
Secadas 1 vez	-	Ca 55%	13°	25	-	160 nm
Secadas 1 vez (técnicamente) y humedecidas de nuevo	60 – 70%	-	24°	-	2,7 nm	40 nm
(1) de Vickers et al. 2001, FWHM, ensanchamiento del pico en la dispersión de rayos X por ángulo pequeño (<i>anchura completa a semi- máximo</i>), una medida de la orientación						
(2) de Wei et al., 2009						
(3) de Fink et al., 2001						

Las fibras de Lyocell en estado nunca secado (antes del primer secado) presentan una elevada accesibilidad para el agua, pero también para moléculas disueltas. Esta circunstancia se utiliza para la modificación química. Ejemplos utilizados comercialmente son reacciones de reticulación para la producción de fibras de poca fibrilación, con NHDT (Rohrer, C.; Retzl, P.; Firgo, H., Lyocell LF - profile of a fibrillation-free fiber, Chem. Fibers Int. 50: 552,554-555; 2000) o THAT (P. Alwin, Taylor J., Melland Textilberichte 82 (2001), 196). La modificación química presupone que los reactivos penetren en las fibras nunca secadas y que la reacción discurra bajo las condiciones del proceso de forma suficientemente rápida y completa para fijar de forma covalente los reactivos sobre las fibras.

Frente a este estado de la técnica existía, por lo tanto, la misión de proporcionar un concepto o bien un procedimiento con el que se puedan incorporar funcionalidades en fibras de celulosa que no se pueden alcanzar con procesos habituales, o solo se pueden alcanzar de un modo esencialmente más complejo.

La solución de este problema es un procedimiento para la incorporación de sustancias funcionales en un cuerpo moldeado de celulosa, caracterizado porque la incorporación tiene lugar en un cuerpo moldeado de celulosa nunca secado durante su producción después de la conformación manteniendo la estructura química de la sustancia funcional. Por lo tanto, no tiene que tener lugar modificación alguna de la estructura química de la sustancia funcional, por ejemplo mediante derivatización y procesos similares.

El procedimiento de acuerdo con la invención posibilita en particular, por vez primera, incorporar sustancias funcionales de manera duradera en un cuerpo moldeado de celulosa con un bajo rendimiento de impregnación K', en particular un rendimiento de impregnación K' menor que 10, preferiblemente menor que 5.

Los colorantes tienen habitualmente una estructura química que proporciona una elevada afinidad por el material a colorear, con el fin de posibilitar un rendimiento y una velocidad elevados en el proceso de tinción. En la bibliografía sobre colorantes se describe la afinidad de un colorante por una fibra a través del coeficiente de distribución K (H.

Zollinger, Color Chemistry, VCH, 1991, pág. 275). Se cumple: $K = D_f / D_s$, en donde D_s es la concentración en equilibrio en la solución (en g/l) y D_f es la concentración en equilibrio sobre la fibra (g/kg). El valor K es una magnitud termodinámica.

5 El rendimiento de impregnación K' utilizado para los fines de la invención aquí descrita caracteriza la afinidad de una sustancia por una fibra ofrecida. Es válida para la combinación de una sustancia con un tipo de fibra determinado en el caso de condiciones del proceso determinadas, p. ej., un determinado tiempo de impregnación, aquí 15 min, y temperatura. En sentido estricto, es una magnitud cinética, dado que en el caso de los tiempos de impregnación utilizados no se alcanza, por lo general, equilibrio termodinámico alguno.

10 Un rendimiento de impregnación de exactamente 1,0 para una determinada sustancia en un determinado disolvente en condiciones determinadas significa que la sustancia se distribuye sobre la fibra de igual manera que el disolvente propiamente dicho. Por el contrario, un rendimiento de impregnación menor que 1,0 apunta a que están presentes efectos de exclusión, la fibra muestra, por lo tanto, una mayor afinidad por el disolvente (en muchos casos agua) que por la sustancia. A la inversa, un rendimiento de impregnación mayor que 1,0 apunta a que la fibra muestre una mayor afinidad por la sustancia que por el disolvente. Por lo tanto, los colorantes muestran, bajo las condiciones a las que se aplican (temperaturas elevadas superiores a 80°C, adición de sales) siempre un rendimiento de impregnación claramente por encima de 1,0, la mayoría de las veces claramente por encima de 10 hasta 100 y más, dado que deben fijarse lo más completamente posible sobre las fibras. Aquí algunos ejemplos para el rendimiento de impregnación K' de colorantes habituales:

Colorante	Tiempo de impregnación	Temperatura	K'
Azul (azul solofenil marino BLE)	15 min	50°	43
Azul (azul solofenil marino BLE)	15 min	95°	154
Azul (azul solofenil marino BLE)	60 min	50°	175
Azul (azul solofenil marino BLE)	60 min	95°C	> 200
Rojo (sirio Scharlach BN)	15 min	95°C	> 200
Rojo (sirio Scharlach BN)	60 min	95°C	> 200
Amarillo (sirio amarillo claro GD)	15 min	95°C	> 200
Amarillo (sirio amarillo claro GD)	60 min	95°C	> 200

El modo de proceder durante la coloración para la determinación del rendimiento de impregnación era el siguiente:

20 Fibras de Lyocell secadas o nunca secadas (contenido en humedad 100%) se trataron en la relación del baño de tratamiento 1:20 en el aparato de tinción de laboratorio Labomat (razón social Mathis, Oberhasli/Zürich, Suiza) con 1,5 g/l del colorante correspondiente. Para ello, el baño de tratamiento se calentó hasta 55°C, se añadió la borra de fibras (en este caso se enfría hasta 50°C) y se trató durante el tiempo indicado. Después, se separó la borra de fibras, se prensó a 3 bares (proporciona una humedad de aprox. 100%) y el baño de tratamiento sobrenadante se analizó fotométricamente en cuanto al contenido de colorante. En el caso del tratamiento a 95°C, el baño de tratamiento se precalentó hasta 65°C, se añadieron las fibras, se calentó a razón de 4°C / min y se trató durante el tiempo indicado.

Sustancias funcionales, para cuya aplicación es particularmente ventajoso el procedimiento de acuerdo con la invención pueden ser, entre otras:

30 sustancias hidrofóbicas (lipofílicas) con un peso molecular bajo o elevado, p. ej.

- aceites, tales como aceite de oliva, aceite de pepitas de uva, aceite de sésamo, aceite de linaza,
- grasas, tales como grasa de coco,
- parafinas y otros hidrocarburos,
- ceras, tales como lanolina y sus derivados, cera de abejas, cera de carnauba, aceite de jojoba,

35 • resinas, tales como goma laca,

- aceites, grasas, ceras, etc. que sirven como soportes para sustancias activas liposolubles, p. ej., para vitaminas para el cuidado de la piel, ceramidas,
- sustancias ignífugas que son solubles o emulsionables en disolventes orgánicos,

- colorantes que son solubles en disolventes especiales, por ejemplo los denominados colorantes de “Alta Visibilidad”,

- insecticidas, p. ej., piretroides tales como permetrina.

Polímeros hidrofílicos, no cargados, p. ej.

5 • polisacáridos neutros, p. ej., xilano, manano, almidón y derivados.

Polímeros aniónicos, p. ej.,

- ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico,

- polisacáridos con grupos aniónicos, tales como poligalacturonatos (pectina), carragenano, ácido hialurónico,

- derivados aniónicos de polímeros neutros

10 Polímeros catiónicos, p. ej.,

- poliDADMAC, poliaminoácidos,

- derivados catiónicos de polímeros neutros, p. ej., almidones cationizados

Proteínas, p. ej.,

- proteínas estructurales: gelatina, colágeno, proteínas de la leche (caseína, proteínas del suero lácteo)

15 • enzimas

- proteínas funcionales

Combinaciones de sustancias-sustancias naturales complejas, p. ej.,

- extracto o aceite de pepitas de uva cosméticamente activo, tal como Aloe vera, mezclas antioxidantes de origen vegetal, aceites esenciales,

20 • preparados para el bienestar, tales como Ginseng.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la sustancia funcional debe presentarse disuelta en un disolvente adecuado o emulsionarse en forma de líquido en un medio de emulsión adecuado. Sustancias que se presentan como partículas sólidas no se pueden incorporar en un cuerpo moldeado de celulosa con el procedimiento de acuerdo con la invención.

25 Básicamente, se adecuan todos los tipos de cuerpos moldeados de celulosa para el procedimiento de acuerdo con la invención. Preferiblemente, de este modo se tratan fibras, películas o partículas. En este caso, como fibras se han de entender tanto filamentos sin fin como fibras cortadas con dimensiones habituales y fibras cortas. Por películas se han de entender cuerpos moldeados de celulosa planos, no estando básicamente limitado el grosor de estas películas.

30 La conformación tiene lugar preferiblemente mediante la extrusión de una solución de hilatura con contenido en celulosa a través de una tobera de extrusión, dado que de este modo se pueden producir grandes cantidades de los cuerpos moldeados de celulosa con una forma muy unitaria. Para la producción de fibras entran en consideración en este caso tanto procedimientos con dispositivos de extracción habituales a continuación de la tobera de extrusión como procedimientos alternativos, tales como, en particular, procedimientos de soplado en masa fundida. Para la

35 producción de películas se pueden utilizar tanto toberas ranuradas para la producción de películas planas como toberas ranuradas anulares para la producción de películas de manga extrudida. Junto a ello, también se pueden aplicar, sin embargo, otros procedimientos de conformación, tales como, por ejemplo, procedimientos de raspado para la producción de películas. Todos estos procedimientos son básicamente conocidos por el experto en la materia.

40 Otros posibles cuerpos moldeados de celulosa son estructuras en partículas, tales como granulados, polvo esférico o fibrillas. La producción de polvos de celulosa esféricos partiendo de granulados se describe en el documento WO 2009036480 (A1), los de suspensiones de fibrillas en el documento WO 2009036479 (A1). En la medida en que estos sistemas de partículas se encuentren en un estado nunca secado, es posible una aplicación de acuerdo con la invención de sustancias activas.

45 Otros cuerpos moldeados de celulosa posibles son velos de hilatura (“soplados en masa fundida”), esponjas, hidrogeles y aerogeles.

La accesibilidad de la estructura interna de un cuerpo moldeado de celulosa y, con ello, el rendimiento de impregnación puede aumentarse básicamente mediante la producción de un cuerpo moldeado más poroso. Métodos para aumentar la porosidad son conocidos por el experto en la materia.

De manera particularmente preferida, en el caso de la solución de hilatura con contenido en celulosa se trata de una solución de hilatura producida según un procedimiento de disolución directo, de manera particularmente preferida según el procedimiento de Lyocell. La producción de una solución de hilatura de este tipo es conocida básicamente por el experto en la materia a partir de numerosas publicaciones de la última década, entre otros del documento WO 93/19230. Esto representa una ventaja particular de la presente invención en comparación con la incorporación por hilatura de sustancias funcionales, dado que los procedimientos conocidos, particularmente en los sectores de la producción de solución de hilatura y recuperación de disolventes tengan que modificarse de manera compleja para la adaptación a las propiedades de sustancias funcionales.

El procedimiento de acuerdo con la invención se puede aplicar también a cuerpos moldeados de celulosa que son reticulados químicamente en estado nunca secado, con el fin de reducir, por ejemplo en el caso de las fibras de Lyocell, la tendencia a la fibrilación. En este caso, el procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo antes o también después de la reticulación química. Asimismo, el procedimiento de acuerdo con la invención se adecua para la aplicación a cuerpos moldeados de celulosa que contienen ya sustancias incorporadas por hilatura, tales como agentes de mateado orgánicos e inorgánicos, ignífugos, etc.

De acuerdo con la invención, la incorporación tiene lugar a saber entre la salida del cuerpo moldeado de celulosa del baño de precipitación y el secado del cuerpo moldeado de celulosa tratado de este modo. Solo en este intervalo se manifiestan las sustancias funcionales a incorporar en el procedimiento. Los circuitos de sustancias necesarios en este caso se pueden cerrar muy bien y se puede separar por completo, por ejemplo, de circuitos de vapores desprendibles en la producción de la solución de hilatura y de circuitos en la recuperación de disolventes. Además, las sustancias funcionales no son expuestas con ello a elevadas temperaturas, bajas presiones y otras condiciones desventajosas. Con ello, se resuelven problemas esenciales del estado de la técnica.

En función de la particularidad de la sustancia funcional a incorporar, en este punto en el procedimiento es también posible de manera sencilla la incorporación después de un intercambio del disolvente. También este intercambio del disolvente puede tener lugar mediante etapas del procedimiento y dispositivos básicamente conocidos. En los ejemplos de acuerdo con la invención se describe a modo de ejemplo un modo de proceder correspondiente. La transferencia a modos de proceder a gran escala es posible sin problemas para el experto en la materia y sin una actividad inventiva adicional.

Para la fijación de la sustancia funcional en el cuerpo moldeado de celulosa, éste puede ser vaporizado preferiblemente después de la incorporación de la sustancia funcional. Por vaporización se ha de entender, de acuerdo con la invención, un tratamiento a temperatura elevada en una atmósfera de vapor, en particular en una atmósfera con vapor de agua saturado, a una temperatura correspondiente que se encuentra preferiblemente por encima de 80°C y que está limitada hacia arriba solo por la estabilidad térmica de las sustancias participantes, la resistencia a la presión de los sistemas de aparatos utilizados, así como por la rentabilidad. Habitualmente, son convenientes temperaturas ente 90 y 120°C. Esta etapa de procedimiento se puede llevar a cabo de manera sencilla, por ejemplo en un campo de tratamiento posterior correspondiente, eventualmente ya presente en el tramo de la fibra.

Objeto de la presente invención es también un cuerpo moldeado de celulosa que contiene una sustancia funcional con un rendimiento de impregnación K' menor que 10, preferiblemente menor que 5 y que se produjo según el procedimiento arriba descrito.

La diferencia esencial con un cuerpo moldeado de celulosa, en el que la sustancia funcional en cada caso igual fue incorporada por hilatura conforme al estado de la técnica, consiste en que la sustancia funcional en el cuerpo moldeado de acuerdo con la invención no muestra modificaciones mediante las elevadas temperaturas que se manifiestan en el proceso de producción o bien mediante la actividad hidrolítica del disolvente NMMO. Variaciones de este tipo las puede establecer el experto en la materia a través de productos de degradación característicos o también a través de modificaciones químicas o bien estructurales en la sustancia funcional en el cuerpo moldeado de celulosa acabado.

El cuerpo moldeado de celulosa producible según el procedimiento arriba descrito presenta una distribución continua, no constante, de la concentración de la sustancia funcional con el mínimo en el centro del cuerpo moldeado. Con otras palabras, esto significa que la concentración de la sustancia funcional en el interior del cuerpo moldeado es menor que en su capa más externa. La concentración no disminuye en este caso de modo repentino como sería el caso, por ejemplo, en el caso de un revestimiento posterior. Básicamente, por toda la sección transversal del cuerpo moldeado, a excepción de eventualmente el centro del cuerpo moldeado, está presente sustancia funcional. Únicamente, de la capa más externa podría separarse por lavado en el tratamiento ulterior la sustancia funcional. Esta distribución de la sustancia funcional es típica para el cuerpo moldeado de acuerdo con la invención y no se alcanza con ninguno de los procedimientos conocidos en el estado de la técnica.

La distribución de la sustancia funcional puede establecerse por métodos conocidos, por ejemplo por evaluación fotométrica de una microfotografía de capa delgada o mediante métodos de espectroscopía resueltos localmente, tales como EDAX o espectroscopía Raman de resolución espacial en secciones transversales del cuerpo moldeado de acuerdo con la invención.

- 5 Preferiblemente, la sustancia funcional presenta un rendimiento de impregnación K' menor que 10, preferiblemente menor que 5.

Preferiblemente, los cuerpos moldeados de celulosa de acuerdo con la invención contienen sustancias funcionales que no son lo suficientemente estables en NMMO, que perturban la recuperación de NMMO o que perjudican la seguridad de hilatura tal como lo hacen, p. ej., los aceites.

- 10 De manera particularmente preferida la sustancia funcional en los cuerpos moldeados de celulosa de acuerdo con la invención se eligen del grupo de sustancias consistentes en

a. sustancias hidrofóbicas (lipofílicas) con un peso molecular bajo o elevado, p. ej., aceites, tales como aceite de oliva, aceite de pepitas de uva, aceite de sésamo, aceite de linaza, grasas, tales como grasa de coco, parafinas y otros hidrocarburos, ceras, tales como cera de lana y sus derivados, cera de abejas, cera de carnauba, aceite de jojoba, resinas, tales como goma laca, aceites, grasas, ceras, etc., que sirven como soportes para sustancias activas liposolubles, p. ej., para vitaminas para el cuidado de la piel, ceramidas, sustancias ignífugas que son solubles o emulsionables en disolventes orgánicos, colorantes, que son solubles en disolventes especiales, por ejemplo los denominados colorantes de "Alta Visibilidad", insecticidas, p. ej., piretroides, tales como permetrina,

15 b. compuestos hidrofílicos, polímeros no cargados p. ej., polisacáridos neutros, p. ej., xilano, manano, almidón y sus derivados,

c. polímeros aniónicos, p. ej., ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico,

d. polisacáridos con grupos aniónicos tales como poligalacturonatos (pectina), carragenano, ácido hialurónico,

e. derivados aniónicos de polímeros neutros,

25 f. polímeros catiónicos, p. ej., poliDADMAC, poliaminoácidos, derivados catiónicos de polímeros neutros, p. ej., almidones cationizados,

g. proteínas, p. ej., proteínas estructurales: gelatina, colágeno, proteínas de la leche (caseína, proteínas del suero lácteo), enzimas o proteínas funcionales,

30 h. combinaciones de sustancias naturales complejas, p. ej., extracto o aceite de pepitas de uva cosméticamente activo, tal como Aloe vera, mezclas antioxidantes de origen vegetal, aceites esenciales o preparados para el bienestar, tales como Ginseng.

De acuerdo con la invención, estos cuerpos moldeados pueden utilizarse para la producción de hilos, productos textiles, geles o materiales compuestos.

La invención se puede aplicar tanto en los más diversos sectores de la técnica como en medicina y en cosmética y para el bienestar.

- 35 En medicina, materiales para el tratamiento de heridas y la cicatrización se constituyen a menudo a partir de un soporte que determina las propiedades mecánicas, y un material de revestimiento biocompatible que es particularmente compatible con la piel y con la superficie de la herida. Materiales compuestos de este tipo se pueden producir mediante la invención de una manera relativamente sencilla con fibras de Lyocell como soporte y biomoléculas embutidas, p. ej., gelatina o ácido hialurónico.

- 40 Como aplicación ulterior o en combinación con materiales compatibles con heridas como arriba, pueden incorporarse sustancias activas farmacéuticas que son liberadas de forma lenta y controlada.

Modificaciones de la superficie biocompatibles de materiales fibrosos y textiles o películas encuentran aplicación también como soportes para el crecimiento de cultivos celulares, para la producción de tejidos artificiales como los denominados "andamios" o para la colonización de implantes con células propias del cuerpo.

- 45 Proteínas funcionales, tales como enzimas, se inmovilizan frecuentemente para la aplicación técnica conforme al estado de la técnica. En el caso de la unión química a un soporte se ha de contar, a menudo, con pérdidas de actividad, cuando la unión tenga lugar ocasionalmente en la proximidad del centro activo o se modifique la estructura de la proteína mediante la reacción para la unión. Proteínas y enzimas funcionales pueden ser unidas firmemente a un material de soporte textil de acuerdo con la invención mediante la inclusión en los poros de una fibra nunca
- 50 secada. Esto representa una posibilidad de inmovilizar proteínas sin enlace químico covalente, con lo cual también se evitan los inconvenientes descritos de los métodos de inmovilización conocidos.

Sustancias activas para la preparación de productos textiles ignífugos se fijan conforme al estado de la técnica mediante hilatura en fibras químicas o mediante el apresto del producto textil acabado. Sustancias que se aplican en el apresto no son a menudo estables frente al lavado durante largo tiempo. Algunos agentes ignífugos no se pueden incorporar en fibras de Lyocell mediante hilatura, dado que perturban la recuperación del disolvente. Para sustancias que son solubles en disolventes orgánicos puede tener lugar de acuerdo con la invención una unión mediante impregnación de las fibras con una solución y la inclusión durante el secado.

Los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención pueden utilizarse también para la preparación de productos coloreados, en particular coloreados con Alta Visibilidad. Fibras de material compuesto a base de celulosa y proteínas se pueden producir de acuerdo con la invención mediante la inclusión de proteínas disueltas en las fibras de Lyocell nunca secadas.

Productos textiles cosméticos representan un mercado cada vez más interesante. La piel seca afecta a una parte creciente de la población, dado que este problema se manifiesta más a menudo con el aumento de la edad. En cosmética se emplean, por lo tanto, sustancias activas que mantienen la humedad, con el fin de mejorar el estado de la piel seca. Existen indicios de que fibras que unen agua pueden mejorar el contenido en humedad de la piel (Yao, L., Tokura H., Li Y., Newton E., Gobel M.D.I., J. Am. Acad. Dermatol. 55, 910-912 (2006)). Aquí, en comparación con el algodón y el poliéster, el algodón actuó ya de manera claramente positiva sobre la humedad de la piel seca. Productos textiles que unen más intensamente el agua a base de Lyocell con una funcionalidad ligante de agua adicional, p. ej., de la proteína de la leche incorporada de acuerdo con la invención, seguirán prolongando esta tendencia y la reforzarán.

Los aceites nutritivos son conocidos por su efecto positivo sobre la piel. Los aceites y las grasas alisan y protegen la piel (Lautenschläger, H., Fettstoffe - die Basis der Hautpflege. Kosmetische Praxis 2003 (6), 6-8). En cosmética se utilizan actualmente, entre otros, p. ej., aceite de almendra y aceite de pepitas de uva. Estos aceites pueden incluirse en fibras de Lyocell mediante el procedimiento de acuerdo con la invención y son liberados allí lentamente. La cera de lana contiene colesterol que ejerce una importante función de barrera sobre la piel (Lautenschläger, H., Fettstoffe - die Basis der Hautpflege. Kosmetische Praxis 2003 (6), 6-8). En la bibliografía cosmética se describe también (Lautenschläger, H., Essentielle Fettsäuren- Kosmetik von innen und außen. Beauty Forum 2003(4), 54-56) que el ácido linoleico a partir de cosméticos puede ser llevado a la piel. Esta sustancia es un ácido graso esencial y actúa contra trastornos de la barrera.

También el papel de las sustancias micronutricias adquiere en los últimos años una importancia creciente. De acuerdo con Kugler 2006 (Kugler, H.-G., UV Schutz der Haut. CO-Med 2006 (3), 1-2) es indiscutible que en los últimos años ha aumentado la intensidad de la radiación UV, lo cual conlleva a una demanda adicional de medidas para la protección de la piel. A ellas pertenece, sin duda, un correspondiente abrigo protector de la piel, agentes protectores solares, pero precisamente también un denominado "cuidado interno de la piel" mediante una nutrición rica en antioxidantes y un abastecimiento óptimo con sustancias micronutritivas.

Para la salud de la piel, las sustancias micronutritivas son reconocidas como importantes como componentes de la alimentación. Muchas pueden ser absorbidas por la piel. Las sustancias micronutritivas se emplean de manera creciente en preparados cosméticos. La entrega de sustancias de este tipo por parte de un producto textil representa una alternativa interesante para la aplicación sobre la piel. Por un lado, se elimina el proceso de la aplicación. Por otro lado, la entrega está repartida a lo largo de espacios de tiempo prolongados y, de esta forma, puede desplegar efectos particularmente positivos en el caso de sustancias que se requieren en pequeñas cantidades.

Los captadores de radicales son productos interesantes para el sector del bienestar. La protección de las células del cuerpo humano frente al estrés oxidativo juega un papel importante en el mantenimiento de la salud de todos los órganos, pero particularmente de la piel (Lautenschläger, H., Radikalfänger - Wirkstoffe im Umbruch. Kosmetische Praxis 2006 (2), 12-14). De diferentes vitaminas (C, E, A), sustancias fenólicas de plantas, pero también de determinadas proteínas, tales como gelatina, se informa de efectos antioxidantes (<http://www.gelita.com/DGF-deutsch/index.html>).

Las sustancias micronutritivas se asocian con la mitigación del estrés (Kugler, H.-G., Stress und Mikronährstoffe. Naturheilkunde 2 / 2007). Ante todo, aquí se aconsejan particularmente aminoácidos. Fibras con contenido en proteínas, p. ej., con proteína de la leche, entregan lentamente aminoácidos mediante hidrólisis y, por lo tanto, pueden proporcionar una aportación para la micronutrición de la piel, lo cual es ventajoso para todo el organismo.

Ejemplos:

La invención se ha de explicar ahora con ayuda de ejemplos. Estos se han de entender como posibles formas de realización de la invención. De modo alguno la invención se limita al alcance de estos Ejemplos.

Producción de fibras:

Fibras de Lyocell se produjeron de acuerdo con las enseñanzas del documento WO 93/19230 y se utilizaron en estado nunca secado y recién hilado.

Fibras de viscosa y fibras de modal se produjeron conforme a los procedimientos técnicos habituales (Götze, Chemiefasern nach dem Viscoseverfahren. Springer, Berlin, 1967).

Determinaciones del peso seco:

- 5 “Atro” significa en lo que sigue el peso de las fibras como masa seca absoluta después del secado a 105°C durante 4 horas.

Revestimientos:

Los revestimientos de sustancias se expresan como % en peso, referido al 100% de fibra seca.

Determinación del revestimiento por extracción:

- 10 Las porciones extraíbles se separaron de la fibra mediante extracción de Soxhlet, si no se indica de otro modo, en etanol y después de la evaporación del disolvente se determinaron por gravimetría.

Vaporización:

Se llevó a cabo en el vaporizador de laboratorio (tipo DHE 57596, razón social Mathis, Oberhasli / Zürich, Suiza) a 100°C en vapor saturado.

Lavado de los productos fibrosos y textiles:

- 15 “Lavado doméstico simulado”:

60°C, 30 min con 1,3 g/l de detergente ECE en 700 ml de agua del grifo en el aparato de tinción de laboratorio Labomat (tipo BFA 12, razón social Mathis, Oberhasli / Zürich, Suiza). En el caso del lavado repetido se llevaron a cabo aclarados intermedios bajo agua dura fluyente y las fibras se prensaron luego en el fular a 3 bares.

“Lavado doméstico alcalino”

- 20 60°C, 30 min con 1 g/l de Na₂CO₃, relación del baño de tratamiento 1:50, en el aparato de tinción de laboratorio Labomat.

Tinción de la lana:

Receta:

3% de azul marino Lanaset (colorante)

- 25 2 g/l de acetato de sodio

sulfato de sodio calc. al 5%

Albegal SET al 2%

1 g/l de Persofter

pH 4,5 – 5,0 (ajustado con ácido acético)

- 30 Se comienza a 40-50°C con todos los coadyuvantes y se deja funcionar durante 10 min. Después, adición del colorante, tinción durante otros 10 min y luego calentar en 30-50 min hasta 98°C (1,6°C/min y teñir durante 20 – 40 min a 98°C, enfriar a 80°C, aclarar.

La profundidad del color (intensidad) de la tinción de la lana se determinó conforme al método CIELAB.

Modo de proceder estándar para la determinación del “rendimiento de impregnación” de una sustancia

- 35 Como muestras de fibras se emplearon fibras de Lyocell nunca secadas. Éstas se en un baño de impregnación en la relación del baño de tratamiento 1:20 con una solución al 5% de la sustancia en agua o bien una emulsión al 5% en el medio en cada caso mencionado a una temperatura de 50°C durante 15 min según la actividad de la sustancia funcional se emplea para la determinación del rendimiento de impregnación uno de los dos métodos siguientes:

- 40 Método 1: Después de un tiempo de impregnación de 15 min se mide fotométricamente la disminución de la concentración de sustancia en el baño de impregnación. Este método se adecúa para sustancias muy afines (K', por ejemplo por encima de 5), ya que aquí se manifiesta una disminución clara de la concentración de la sustancia en la solución. Para sustancias con una afinidad menor por la fibra, la diferencia de la concentración de sustancia en la solución sería demasiado baja antes y después de la impregnación como para poder medirla de manera fiable. Por lo tanto, en estos casos se aplica un segundo método. Los valores obtenidos a partir de los dos métodos son, sin embargo, claramente equiparables.
- 45

Método 2: Después de un tiempo de impregnación de 15 min se retiran del Labomat las fibras impregnadas, se prensan en el fular a 3 bares y, a continuación, se determina la humedad de las fibras prensadas. Después, las fibras prensadas se secan en el armario de secado a 105°C durante 4 horas. La concentración de sustancia sobre estas fibras secas se determina con un método adecuado, p. ej., para sustancias con contenido en nitrógeno, a través de un análisis de nitrógeno (por ejemplo Kjeldahl) y para grasas a través de la extracción y determinación gravimétrica del extracto. Este método se adecúa también para sustancias poco afines.

Básicamente, sería posible modificar el disolvente, la concentración de la sustancia ofrecida, la temperatura y el aparato utilizado para la impregnación con el fin de determinar el rendimiento de impregnación en condiciones prácticas, en el caso de que determinadas sustancias no se pudieran impregnar ventajosamente en las condiciones arriba mencionadas.

El rendimiento de impregnación K' se calcula con la siguiente fórmula:

$$K' = D_{ft} / D_{so} * 100 / F$$

siendo D_{so} la concentración de partida en la solución (en g/kg), F el revestimiento total de humedad y sustancia activa (en % referido al peso seco de la fibra como 100%) después del prensado y D_{ft} la concentración en la fibra (en g/kg) en el instante t ($t = 15$ min).

En este caso, D_{ft} en el Método 1 se calcula a partir de la concentración de la solución después de la impregnación

$$D_{ft} = (D_{so} - D_{st}) * V_o$$

siendo D_{so} la concentración de partida de la sustancia funcional en la solución (en g/l), V_o el volumen de partida de la solución (en l) y D_{st} la concentración de la sustancia funcional en el momento $t = 15$ min en la solución (en g/l).

En el Método 2, D_{ft} se determina directamente a partir de la concentración sobre la fibra (revestimiento).

Ejemplo 1: Unión de cera a base de disolvente

El alcohol de la cera de lana en un producto de la hidrólisis de lanolina (cera de lana) que contiene los alcoholes de la cera de lana en forma pura. Los ácidos grasos con los que está esterificada la cera de lana nativa se separan ampliamente en este caso durante la producción. Con ello, el producto es particularmente resistente y estable frente a la disociación hidrolítica. La carga utilizada de alcohol de cera de lana (Lanowax EP, razón social Parmentier, Frankfurt, DE) tenía las siguientes propiedades: temperatura de fusión 66°C; índice de saponificación 2,3 mg de KOH / kg; índice de acidez 0,97 mg de KOH/g; colesterol 31,4%; cenizas 0,05%. De acuerdo con el prospecto del fabricante, la composición de alcoholes de cera de lana en calidad farmacéutica es la siguiente (valores medios): lanosterol y dihidrolanosterol: 44,2%; colesterol: 32,5%; alcoholes alifáticos: 14,7%; dioles alifáticos: 3,2%; hidrocarburos: 0,9%; no identificado: 4,5%.

50 g de peso seco de una fibra de Lyocell nunca secada con un título de 1,3 dtex o 6,7 dtex se trató sin intercambio previo del disolvente, con una solución de 10% de alcohol de cera de lana (Lanowax EP, razón social Parmentier, Frankfurt, DE, rendimiento de impregnación $K' = 0,74$) en isopropanol en una relación del baño de tratamiento de 1:20 a lo largo de un espacio de tiempo de 10 min. En este caso, el intercambio de disolvente tuvo lugar *in situ*, el contenido residual de agua en la tanda completa ascendió teóricamente a 6,8%. Las fibras se separaron del exceso de la solución de cera mediante prensado en el fular a 3 bares y se secaron durante 4 horas a 105°C. Las fibras obtenidas se sometieron a 3 lavados a 60°C (lavado doméstico simulado). El contenido en cera se determinó por gravimetría y mediante extracción en etanol.

El producto fibroso después del secado estaba apenas pegado y era fácil de abrir.

Muestras de referencia de fibras secadas con 1,3 y 6,7 dtex se trataron del mismo modo, solo que las fibras se secaron antes de la impregnación a 105°C durante 4 horas. Estas muestras mostraron, en virtud del revestimiento de cera claramente menor tras el tercer lavado, inequívocamente que la resistencia al lavado de las fibras tratadas de acuerdo con la invención es considerablemente mejor.

Tabla 1: Producción de una fibra con contenido en alcohol de cera de lana. Revestimientos en % después de la extracción

Fibra	1,3 dtex	6,7 dtex	1,3 dtex	6,7 dtex
Pretratamiento	Nunca secada	Nunca secada	Secada	
Etapas	Revestimiento (%)	Revestimiento (%)	Revestimiento (%)	Revestimiento (%)
Tras secado	7,44	7,15	9,70	8,56
Tras 2 lavados	6,66	4,49	-	-

Tras 3 lavados	6,41	4,26	0,1	0,05
Tras 3 lavados – tinción con rodamina B	roja	roja	blanca	Blanca

Ejemplo 2: Unión de poliDADMAC

Fibras cationizadas se producen, p.ej., como agentes de filtración. Funciones catiónicas sobre fibras de celulosa posibilitan procesos de tinción adicionales que no tienen éxito sobre celulosa pura, p. ej., la tinción con colorantes de lana ácidos.

- 5 El polímero catiónico poliDADMAC (poli(cloruro de dialildimetilamonio), Sigma N° Prod. 522 376, peso molecular extra bajo, PM < 100.000, rendimiento de impregnación $K' = 1,4$ en el caso de Lyocell nunca secada, $K' = 1,14$ en el caso de Lyocell secada, $K' = 0,87$ o bien 0,75 en el caso de viscosa nunca secada o bien secada) se aplicó en una solución acuosa al 1% sobre fibras nunca secadas, fibras secadas y géneros de punto mediante impregnación (durante 15 min), prensado en el fular a 1 bar, vaporización durante 10 min a 100°C en vapor saturado, secado durante 4 horas a 105°C. Las fibras, obtenidas de esta manera se avivaron después (Avivage B 306, diluidas 1:3, RBT 1:20), se secaron, cardaron, se hilaron para formar el hilo y se tricataron.

En los géneros de punto se realizó un lavado previo alcalino suave.

- 15 Como detección del polímero servía un análisis elemental sobre nitrógeno y una tinción de la lana de las fibras o de géneros de punto producidos a partir de las mismas. La profundidad del color se determinó mediante el método CIELAB. La oscuridad de la tinción se calculó a partir de la luminancia L, en donde oscuridad = 100-L.

La resistencia del revestimiento de poliDADMAC se determinó, por una parte, sobre la fibra, por otra parte sobre el género de punto producido después de la tinción de la lana (como nitrógeno total a base de poliDADMAC y colorante de lana), en cada caso después de 5 lavados domésticos mediante medición fotométrica de la oscuridad (= 100-claridad [L]) (véase la Tabla 2).

- 20 Para fines comparativos, fibras teñibles de lana conocidas se trataron mediante la misma tinción. La referencia TENCEL® era un tipo textil comercial de 1,3 dtex / 39 mm de Lenzing AG. "Rainbow" es una fibra de viscosa cationizada de Lenzing AG.

- 25 La intensidad del color y también la resistencia al lavado de la fibra TENCEL® que había sido funcionalizada de acuerdo con la invención con poliDADMAC, se encontraba, por lo tanto, en el intervalo de lana y viscosa "Rainbow". Esto demuestra, por una parte, las ventajas del procedimiento de acuerdo con la invención frente a una impregnación y, por otra, cómo se puede producir de una manera sencilla y eficaz una fibra de celulosa con una buena idoneidad para la mezcladura con lana.

Tabla 2:

Ejemplo	Muestra	Antes del lavado		Después de 5 lavados	
		% poliDADMAC sobre fibra	Oscuridad	% poliDADMAC sobre fibra	Oscuridad
2.1	TENCEL® nunca secada	2,5	83,3	1,6	77,1
2.2	Viscosa nunca secada	1,4	74,8	0,8	59,4
2.3	Modal nunca secada	0,9	66,9	0,4	46,9
2.4	TENCEL® presecada	1,4	73,9	1	60,6
2.5	Viscosa presecada	1,2	71,9	0,7	57,1
2.6	Modal presecada	1,1	66,3	0,5	47,3
2.7	Tejido de punto acabado TENCEL®	0,8	72,2	0,5	61,9
2.8	Tejido de punto acabado viscosa	1,3	72,2	0,8	66,7
2.9	Tejido de punto acabado Modal	0,9	65,2	0,2	48,4
2.10	TENCEL® referencia	0	32,8	n.d.	n.d.
2.11	Rainbow	0	84,9	0	80,2

	Muestra	Antes del lavado		Después de 5 lavados	
Ejemplo		% poliDADMAC sobre fibra	Oscuridad	% poliDADMAC sobre fibra	Oscuridad
2.12	Lana	0	87,0	0	86,7

Ejemplo 3: Unión de aceites y ceras después del intercambio de disolvente

Ejemplo 3.1

La grasa de coco utilizada (Ceres, razón social VFI) tenía las siguientes propiedades: Punto de fusión, aprox. 28°C

Composición:	ácidos grasos saturados:	92 g
	ácidos grasos insaturados una vez	5 g
	ácidos grasos insaturados varias veces	2 g
	ácidos grasos trans	1 g

- 5 El rendimiento de impregnación K' para esta grasa de coco, medida en el caso de la impregnación después del intercambio de disolvente en etanol, era 0,68. Fibras de Lyocell de 39 g (atro) nunca secadas con un título de 1,3 dtex con un contenido en agua de 91,7 g se impregnaron en etanol anhidro con una relación del baño de tratamiento de 1:50 durante 4 h y, de este modo, se intercambió ampliamente el agua por etanol. Las fibras humedecidas con etanol, así obtenidas, se centrifugaron y se impregnaron bajo agitación con una mezcla de 40% en peso de grasa de coco en etanol durante 72 h. La fibra remanente se secó durante 2 h a 60°C en el armario de secado en vacío y, a
- 10 continuación, durante 2 h a 105°C en el armario de secado a la presión atmosférica. Las fibras se lavaron en la lavadora en la bolsa de lavandería y con 2 kg adicionales de ropa a lavar a 60°C con detergente sin abrillantador óptico (detergente de ensayo de solidez del color ECE) y se pesaron. La fibra se secó durante la noche al aire. El lavado se repitió todavía 2 veces (3 lavados). El contenido en grasa se determinó por gravimetría y mediante extracción.
- 15 De las fibras antes de los lavados y después del 3^{er} lavado se visualizó, mediante microscopía de fluorescencia después de tinción con rodamina B, la distribución de la grasa de coco en/sobre la fibra. La distribución era uniforme a lo largo de la sección transversal y a lo largo de la fibra (Fig. 1a – Fig. 1d).

Ejemplo 3.2

- 20 79 g (atro) de fibras de Lyocell nunca secada con el título de 1,3 dtex se dispuso en el baño de ultrasonidos durante 2 h en etanol (p. a.) con una relación del baño de tratamiento de 1:20. En este tiempo, la temperatura aumentó hasta aproximadamente 50°C. A continuación, se centrifugó con una centrifuga de laboratorio (1.475 rpm) durante 5 min. Después, la fibra se dispuso en el baño de ultrasonidos con una mezcla al 40% de grasa de coco/etanol, asimismo durante 2 h y se centrifugó durante 15 min con la centrifuga de laboratorio. Las fibras se secaron entonces durante 2 h en el armario de secado en vacío a 60°C y, a continuación, todavía durante 2 h en el armario de secado normal a
- 25 105°C. Las fibras se lavaron entonces 3 veces con detergente de solidez del color ECE a 60°C en la bolsa de lavandería (con aprox. 2 kg de tejido acompañante) y se centrifugaron a 1.200 rpm.

Las fibras se secaron al aire después del lavado. El revestimiento de grasa antes y después de los lavados se determinó mediante extracción con etanol.

Ejemplo 3.3

- 30 El rendimiento de impregnación K' para este aceite de oliva, medido en el caso de impregnación después de intercambio de disolvente en etanol, era 0,89. 78 g de fibras de Lyocell nunca secadas con un título de 1,3 dtex se impregnaron en etanol anhidro con una relación del baño de tratamiento de 1:20 en el baño de ultrasonidos durante 2 h y de esta forma el agua se intercambió ampliamente por etanol. La fibra humedecida con etanol, así obtenida, se impregnó con una mezcla de 40% en peso de aceite de oliva en etanol durante 2 h en el baño de ultrasonidos. Las
- 35 fibras se separaron del exceso de la solución de grasa durante prensado en el fular a 3 bares y se secaron durante 2 h en el armario de secado en vacío y luego durante 2 h a 105°C. Las fibras se lavaron luego 3 veces con detergente de solidez del color ECE a 60°C en la bolsa de lavandería (con aprox. 2 kg de tejido acompañante) y se centrifugaron a 1.200 rpm. Las fibras se secaron al aire después del lavado. El contenido en grasa se determinó mediante extracción con etanol. Para el resultado, véase la Tabla 3.

Tabla 3: Propiedades de las fibras con contenido en aceite y grasa producidas

Ejemplo	Sustancia	Contenido en grasa/aceite (% de revestimiento)		Tinción con rodamina B
		Antes del lavado	Tras 3 lavados	
3.1	Grasa de coco	19	16	roja
3.2	Grasa de coco	18,5	17,6	roja
3.3	Aceite de oliva	29,2	17,6	roja
3.4	Referencia no tratado	0	0	blanca

Ejemplo 4: Unión de parafina después de intercambio doble de disolvente

100 g de fibras de Lyocell nunca secadas con un título de 1,3 dtex y un contenido seco de 19% se impregnaron en etanol anhidro con una relación del baño de tratamiento (RBT) de 1:50 durante 4 h y se centrifugaron, y de esta forma el agua fue intercambiada ampliamente por etanol. Un segundo intercambio del disolvente con etanol se llevó a cabo con una relación del baño de tratamiento de 1:50 y después un intercambio de disolvente con tolueno en la RBT de 1:50. La fibra humedecida con tolueno, así obtenida, se impregnó con una solución de 75% en peso de octadecano en tolueno durante 4 h a 25°C. El rendimiento de impregnación en tolueno después del intercambio de disolvente doble descrito era 0,18. Las fibras se separaron mediante centrifugación del exceso de la solución de octadecano-tolueno y se secaron al aire y luego durante 2 h a 60°C y después durante 2 h a 120°C. Las fibras obtenidas se sometieron a 3 lavados domésticos (máquina lavadora, 60°C, durante 30 minutos, 2 kg de tejido acompañante de poliéster, con secado al aire después de cada lavado). El contenido en octadecano se determinó primero por gravimetría y adicionalmente mediante extracción en tolueno en el extractor Soxhlet se determinó la cantidad de octadecano extraíble. Se comprobó que solo se podían extraer trazas de octadecano. Después de la hidrólisis con ácido de las fibras en H₂SO₄ al 72,6% a 25°C, se extrajo el producto de la hidrólisis y se analizó mediante cromatografía de gases, con lo cual se pudo determinar la cantidad de octadecano que realmente estaba incluida dentro de la estructura de celulosa AP20060366).

Tabla 4: Datos de las fibras con octadecano

Ejemplo	Título MW dtex	Título CV %	FFk Mw	FFk CV %	FDk Mw %	Contenido en octadecano (%)	
						Gravimétrico	Tras hidrólisis
4.1	1,36	1,3	31,8	17	9,5	20	12,7
4.2 Referencia no tratado	1,32	10	35,6	15	13,3	0	0

Es sorprendente que también después de un intercambio doble del disolvente y de una elevada carga de acuerdo con la invención con una sustancia que es ajena a la estructura de celulosa se conserven buenos datos de fibras mecánicos.

Ejemplo 5: Unión de aceite de oliva de la emulsión de agua/etanol

El rendimiento de impregnación K' para el aceite de oliva en la emulsión de agua/etanol se determinó que era 0,33. 212 g de fibras de Lyocell nunca secadas (peso seco 100 g) con un título de 1,3 dtex se secaron en una emulsión a base de 1000 g de diferentes condiciones y 3 lavados domésticos simulados a 60°C se sometieron a aclarados intermedios en agua dura (condiciones y resultados, véase la Tabla 5). Las fibras fijadas en el Labomat y secadas a 105°C a lo largo de 4 h presentaban, en el caso de un título de 1,4 dtex, una resistencia mecánica de 25,9 cN/tex y un estiramiento de 9,0%.

Tabla 5: Unión de aceite de oliva de una emulsión al 50% en etanol/agua

Tratamiento			Revestimiento (%)	
Fijación		Secado		
Aparato	Temp. /Tiempo	Temp. /Tiempo	Tras el secado	Tras 3 lavados
Sin	-	105°C / 4 h	24,7	0,3
Vaporización	100°C / 5 min	105°C / 4 h	25,2	0,3
Vaporización	80°C / 2 h	105°C / 4 h	27,2	1,9

Tratamiento			Revestimiento (%)	
Fijación		Secado		
Aparato	Temp. /Tiempo	Temp. /Tiempo	Tras el secado	Tras 3 lavados
Vaporización	100°C / 1 h	105°C / 4 h	30,3	4
Labomat	130°C / 1 h	25°C / 24 h	31,9	0,5
Labomat	130°C / 1 h	60°C / 18 h	31,5	0,2
Labomat	130°C / 1 h	105°C / 4 h	32,6	11,7

También este Ejemplo demuestra que, de acuerdo con la invención, a pesar de una elevada carga con una sustancia que es extraña para la estructura de celulosa se conservan buenos datos de fibras mecánicos.

Ejemplo 6: Unión de aceite de oliva de una emulsión acuosa

- 5 El rendimiento de impregnación K' para el aceite de oliva en emulsión acuosa se determinó que era 0,24. 207,3 g de fibras de Lyocell nunca secadas (peso seco 100 g) con un título de 1,3 dtex se impregnaron en una 1ª serie de ensayos (Ejemplo 6.1 – 6.2) en una emulsión a base de 1000 g de aceite de oliva con 893 g de agua, 60 g de emulador (Emulsogen T, Clariant) durante 15 min en el baño de ultrasonidos a 50°C y luego se prensó en el fular a 1 bar. La masa de fibras húmeda se dividió y se fijó en diferentes condiciones. Después, las fibras se secaron en diferentes condiciones y 3 lavados domésticos simulados se sometieron a 60°C con aclarados intermedios en agua dura (condiciones y resultados, véase la Tabla 6a). También este Ejemplo demuestra que, de acuerdo con la invención, a pesar de una elevada carga con una sustancia que es extraña para la estructura de celulosa se conservan buenos datos de fibras mecánicos.

Tabla 6a: Unión de aceite de oliva de una emulsión al 50% en agua

	Tratamiento				
	Fijación		Secado	Revestimiento (%)	
Ejemplo	Aparato	Temp. /Tiempo	Temp. /Tiempo	Tras el secado	Tras 3 lavados
6.1	Vaporizador	100°C / 1 h	105°C / 4 h	38,2	6,5
6.2	Labomat	130°C / 1 h	105°C / 4 h	28,4	20,3

- 15 En una 2ª serie de ensayos (Ejemplo 6.3 – 6.8), las muestras, como se ha descrito arriba, vaporizadas o tratadas en el Labomat se sometieron antes del primer secado a un lavado intermedio (40°C, agua, relación del baño de tratamiento 1:50 con movimiento mecánico), con el fin de separar el exceso de aceite. Las fibras secadas se podían con ello abrir más fácilmente. Un revestimiento de aceite de oliva remanente relativamente elevado después de 3 lavados y, con ello, una buena resistencia al lavado, lo mostraron solamente los Ejemplos 6.5 y 6.8. Esta serie de ensayos muestra la gran influencia de una combinación bien establecida de las condiciones de fijación y secado.

- 20 Tabla 6b: Unión de aceite de oliva de emulsión al 50% en agua con lavado intermedio antes del primer secado

	Fijación		Secado	Revestimiento (%)	
	Aparato	Temp. /Tiempo	Temp. /Tiempo	Tras el secado	Tras 3 lavados
6.3	Vaporizador	100°C / 10 min	25°C / 24 h	7,9	0,3
6.4	Vaporizador	100°C / 10 min	60°C / 18 h	9,9	0,3
6.5	Vaporizador	100°C / 10 min	105°C / 4 h	9,2	2,2
6.6	Labomat	130°C / 1 h	25°C / 24 h	13,4	0,3
6.7	Labomat	130°C / 1 h	60°C / 18 h	9,9	0,4
6.8	Labomat	130°C / 1 h	105°C / 4 h	11	6,4

Ejemplo 7: Unión de gelatina

La gelatina es una proteína con una masa molar de típicamente aprox. 15.000 a 250.000 g/mol que se obtiene predominantemente mediante hidrólisis del colágeno contenido en la piel y los huesos de animales bajo condiciones ácidas ('gelatina del tipo A') o condiciones alcalinas ('gelatina del tipo B'). El colágeno está contenido en muchos

tejidos animales como sustancia estructural. El colágeno nativo tiene una masa molar de aproximadamente 360.000 g/mol.

En agua, particularmente con calor, la gelatina se expande primero fuertemente y luego se disuelve en ella bajo la formación de una solución viscosa que solidifica a modo de jalea a aprox. 1% en peso por debajo de aprox. 35 °. La gelatina es insoluble en etanol, éteres y cetonas, soluble en etilenglicol, glicerol, formamida y ácido acético.

Colágeno y gelatina se utilizan en medicina para la modificación de superficies, con el fin de hacer a éstas biocompatibles. Sin embargo, superficies de este tipo son muy sensibles. Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, se combinan las propiedades mecánicas de la celulosa con la biocompatibilidad de superficies de gelatina. Precisamente para aplicaciones de este tipo son convenientes películas como cuerpos moldeados. En cosmética, el colágeno y sus productos de hidrólisis se utilizan como donantes de humedad y como sustancia protectora de la piel.

Una ventaja importante de la gelatina es que es muy líquida en soluciones por encima de aproximadamente 60°C (estado sol), pero al enfriar se transforma en un estado gel. Tipos de gelatina adquiribles en el comercio se diferencian, ante todo, por la fuerza de gelificación que se mide en °Bloom, una medida mecánica para la penetración de un peso en el gel. La fuerza de gelificación depende del peso molecular (medio) de la gelatina. Así, una fuerza de gelificación de 50 a 125 (Bloom bajo) corresponde a una masa molar media de 20.000 a 25.000, una fuerza de gelificación de 175 a 225 (Bloom medio) corresponde a una masa molar media de 40.000 a 50.000 y una fuerza de gelificación de 225 a 325 (Bloom elevado) corresponde a una masa molar media de 50.000 a 100.000 (datos según Sigma-Aldrich, 2008, para diferentes tipos de gelatinas).

Tabla 7a: Propiedades de los tipos de gelatina utilizados

Denominación	Fabricante	Producto N°	Origen	Fuerza de gelificación
Gelatina alimenticia	Gelita, DE	-	-	60-80
Fuerza de gelificación baja	Fluka	48720	Piel de cerdo	60
Fuerza de gelificación media	Fluka	48722	Piel de cerdo	170-190
Fuerza de gelificación alta	Fluka	48724	Piel de cerdo	240-270

Para todos los tipos de gelatina utilizados se midió un contenido en humedad medio de 12% en condiciones de laboratorio (25°C, 40% de humedad del aire) y un contenido en nitrógeno de 18% (seco absoluto). La Tabla 7a muestra otras propiedades de estos tipos de gelatina.

Ejemplo 7a: Influencia de la temperatura de secado

108 g de fibras de Lyocell nunca secadas (a 140% de humedad, peso seco 45 g) con un título de 1,3 dtex se impregnaron con una solución de 10% de gelatina "fuerza de gelificación baja" en agua en la relación del baño de tratamiento 1:20 a 50°C durante 15 min. Esta gelatina mostró un rendimiento de impregnación K' en agua de 0,46. Las fibras se prensaron a 1 bar en el fular y se vaporizaron en una bolsa de plástico cerrada a 80°C durante 1 hora. Después, las fibras se repartieron en 3 partes y se secaron a diferentes condiciones (Tabla 7b). Con el fin de separar la gelatina en exceso, no unida a las fibras, las fibras secas se lavaron previamente con agua (RBT 1:50, a 60°C, 30 min) en el Labomat y se secaron a 60°C / durante 18 horas. Después, la resistencia al lavado se examinó mediante lavado alcalino durante 3 veces. El revestimiento de gelatina se determinó mediante análisis elemental de nitrógeno. Resultado, véase la Tabla 7b.

Tabla 7b: Producción de fibras con contenido en gelatina (Ej. 7a)

Ejemplo	Vaporización	Secado	Tiempo (h)	Tras el secado	Revestimiento de gelatina		
					Tras prelavado	1 ^{er} lavado	3 ^{er} lavado
7a.1	80°C / 1 h	60°C	18	n.d.	8,3	1,09	0,65
7a.2	80°C / 1 h	80°C	4	n.d.	8,9	1,25	0,74
7a.3	80°C / 1 h	105°C	3	n.d.	7,7	1,38	0,97

Ejemplo 7b: Influencia de las condiciones durante la vaporización

125 g de fibras de Lyocell nunca secadas (a 108% de humedad, peso seco 60 g) con un título de 1,3 dtex se impregnaron con una solución de 20% de gelatina "gelatina alimenticia" en agua en la relación del baño de tratamiento 1:20 a 60°C durante 3 horas. Esta gelatina mostró un rendimiento de impregnación K' en agua de 0,31. Las fibras se prensaron a 1 bar en el fular y se vaporizaron a 100°C durante 10 minutos o 1 hora. Después, las fibras

se separaron por lavado en agua (RBT 1:100, 40°C) con el fin de separar la gelatina en exceso, no unida a las fibras, y luego se secaron a 105°C durante 4 horas. Luego, las fibras secas se prelavaron con agua (RBT 1:50, 60°C, 30 min) en el Labomat y se secaron a 60°C / durante 18 horas. Después, la resistencia al lavado se examinó mediante lavado alcalino durante 3 veces. El revestimiento de gelatina se determinó mediante análisis elemental de nitrógeno. Resultado, véase la Tabla 7c.

Tabla 7c: Producción de fibras con contenido en gelatina (Ej. 7b)

Ejemplo	Vaporización	Revestimiento de gelatina					
		Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Tras el secado	Tras prelavado	1 ^{er} lavado	3 ^{er} lavado
7b.1	105°C / 10 min	105	4	5,75	3,54	1,96	1,82
7b.2	105°C / 1 h	105	4	14,49	7,03	3,39	2,99

Ejemplo 7c: Influencia de los diferentes tipos de gelatina

66 g de fibras de Lyocell nunca secadas (a 120,4% de humedad, peso seco 30 g) con un título de 1,3 dtex se impregnaron con una solución de 10% o 3% de gelatina de diferentes tipos (Tabla 7d) en agua en la relación del baño de tratamiento 1:20 a 60°C durante 15 min. Los tipos de gelatina “gelatina alimenticia”; “fuerza de gelificación baja”; “fuerza de gelificación media”; y “fuerza de gelificación alta” mostraron rendimientos de impregnación K' en agua de 0,31; 0,46; 0,78 y 0,71. Las fibras se prensaron a 3 bares en el fular y en el vaporizador de laboratorio a 100°C durante 10 minutos. Después, las fibras se separaron por lavado en agua (RBT 1:100, 40°C) con el fin de separar la gelatina en exceso, no unida a las fibras, y luego se secaron a 105°C durante 4 horas. En este Ejemplo las fibras secas no se prelavaron con agua. Después, la resistencia al lavado se examinó mediante lavado alcalino durante 3 veces. El revestimiento de gelatina se determinó mediante análisis elemental de nitrógeno. Resultados, véase la Tabla 7d.

Tabla 7d: Producción de fibras con contenido en gelatina (Ej. 7c)

Ejemplo	Tipo de gelatina	Concentración (%)	Vaporización	Revestimiento de gelatina			
				Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Tras el secado	3 ^{er} lavado
7c.1	Gelatina alimenticia	10	100°C / 10 min	105	4	2,92	1,24
7c.2	Fuerza de gelificación baja	10	100°C / 10 min	105	4	0,93	0,45
7c.3	Fuerza de gelificación media	10	100°C / 10 min	105	4	1,82	0,75
7c.4	Fuerza de gelificación alta	10	100°C / 10 min	105	4	1,85	0,76
7c.5	Gelatina alimenticia	3	100°C / 10 min	105	4	2,49	n.d.

Para la visualización de la distribución de la gelatina sobre y en la fibra, la proteína se tiñó selectivamente mediante FITC (isotiocianato de fluoresceína). El colorante forma un enlace covalente con los grupos amino de la proteína. Las Figuras 2a y 2b muestran a modo de ejemplo para las fibras del Ejemplo 7c.4 que la proteína estaba presente en toda la sección transversal de la fibra y estaba enriquecida en la superficie.

De manera recopilativa, el Ejemplo 7 demuestra que también la gelatina es fijada de manera permanente en la fibra, por un lado mediante el procedimiento de acuerdo con la invención y que, por otro lado, mediante la acumulación en la superficie se puede mantener baja la cantidad de gelatina necesaria para la funcionalidad.

Ejemplo 8: Unión de proteína del suero lácteo

Proteínas del suero lácteo se obtienen de la leche. Son la porción hidrosoluble y no agregada de las proteínas de la leche y se componen de aprox. 50% de β -lactoglobulina, 20% de α -lactoalbúmina y algunas otras proteínas. A diferencia de las caseínas, no forman micelas y tienen masas molares relativamente bajas en el intervalo de 15.000 a 25.000. Proteínas de la leche adquiribles en el comercio contienen determinadas cantidades de lactosa y pequeñas proporciones de grasa de la leche.

208 g de fibras de Lyocell nunca secadas (100 g atro a 108,3% de humedad, tipo 1,3 dtex/38 mm) se impregnaron con una solución al 15% de proteína del suero lácteo (Globulac 70 N, Meggle GmbH, Wasserburg/Alemania, contenido en proteínas > 70%, rendimiento de impregnación $K' = 0,23$ medido en agua) durante 10 min a 50°C. Después del prensado a 3 bares en el fular, se dividió el velo de fibras. Una de las mitades no se vaporizó (fibra 8.1). La otra mitad se vaporizó a 100°C (5 min) (fibra 8.2). Las fibras se separaron por lavado en un vaso de precipitados con agua a una relación del baño de tratamiento de 1:100 y a 40°C. Las fibras húmedas se avivaron con 7,5 g/l de Avivage B 304 en la RBT 1:20. Después, las fibras se secaron a 60°C. Las fibras secas eran fáciles de abrir. Se cardaron, se hilaron para formar un hilo y se preparó un género de punto. El revestimiento de proteínas del suero lácteo se determinó mediante análisis elemental de nitrógeno. Se supuso un contenido en nitrógeno de la proteína de 15% tal como es conocido de caseínas.

Los resultados están recogidos en la Tabla 8. Se reconoce claramente que la vaporización es también aquí una premisa para una fijación de la proteína sobre la fibra que garantiza, por una parte, un mayor contenido en sustancia funcional en la fibra antes del tratamiento ulterior, pero, por otro lado, también impide pérdidas agravantes de sustancia funcional durante el tratamiento ulterior en la cadena textil, así como en el aprovechamiento en el día a día. El contenido en proteínas de las fibras no vaporizadas se encontraba, después del 6º lavado, ya por debajo del límite de detección y, por lo tanto, no pudo determinarse.

Tabla 8: Producción de fibras con contenido en proteína del suero lácteo

Etapa	Contenido en proteínas (revestimiento sobre fibras)	
	Fibra 8.1	Fibra 8.2
	No vaporizada	Vaporizada
Antes de la avivación	0,75	4,04
Después de la avivación	0,17	3,47
Tejido de punto	0,08	1,68
Después de 3 lavados	0,06	0,97
Después de 6 lavados	n.d.	0,95

Para la visualización de la distribución de la proteína de la leche sobre y en la fibra, la proteína se tiñó selectivamente mediante FITC (isotiocianato de fluoresceína). El colorante forma un enlace covalente con los grupos amino de la proteína.

La Fig. 3 muestra a modo de ejemplo para las fibras del Ejemplo 8 que la proteína está presente en toda la sección transversal de la fibra y está enriquecida en la superficie.

Ejemplo 9: Unión de ácidos poliacrílicos

El ácido poliacrílico y el ácido polimetacrílico son polímeros hidrofílicos hidrosolubles y se utilizan en la técnica reiteradamente como espesantes, agentes de floculación y coadyuvantes de la dispersión. Mediante la reacción de injerto de ácido acrílico sobre superficies de celulosa pueden producirse fibras de celulosa derivatizadas, por ejemplo las fibras "Deocell", adquiribles en el comercio, que deben absorber los olores. Sin embargo, estas reacciones son técnicamente complejas y, por lo tanto, costosas de llevar a cabo.

Fibras de Lyocell nunca secadas se impregnaron durante 15 min en el baño de ultrasonidos con solución acuosa al 25% del compuesto acrílico mencionado en cada caso en la Tabla 9, se vaporizaron durante 20 min a 100°C, se separaron por lavado con H_2SO_4 0,025 M hasta que el valor del pH de la solución era ligeramente ácido, después se aclararon 5 veces con agua totalmente desalada y, a continuación, se secaron durante 1 h a 105°C y durante otras 18 h a 60°C. Los compuestos acrílicos mostraron rendimientos de impregnación K' en agua entre 0,52 (peso molecular 9500) y 0,62 (peso molecular 100.000). La cantidad de polímero unida se determinó mediante titulación de los grupos carboxilo entre pH 3,5 y pH 9. La resistencia al lavado se determinó mediante lavado durante 3 veces (lavado doméstico simulado). Los resultados están representados en la Tabla 9.

Por lo tanto, se pudieron producir fibras que, particularmente en el caso de elevados pesos moleculares, presentan una estabilidad frente al lavado similar a las fibras que se obtienen mediante reacción de injerto, es decir, mediante formación de un enlace covalente. En las fibras así obtenidas se sometió a ensayo la eficacia de la absorción de olores. Para ello, muestras se rociaron con soluciones amoniacales de diferente concentración y, a continuación, se valoró la intensidad del olor mediante el olfato. La intensidad del olor se indicó en las escalas tabuladas (0 = no apreciable, 5 = intenso).

Tabla 9: Resultados de la unión de ácido poliacrílico o bien ácido polimetacrílico

Muestra	Revestimiento como % en peso de grupos carboxilo			Tit. sobre fibra	Intensidad del olor a				
	Inicio	3 lavados	Pérdida	COOH	(mg NH ₃ /g)				
	%	%	%	%	0,6	1,2	3	4,2	10,2
Lyocell referencia 1,3 dtex no tratada	0	0	0	0	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Deocell (comercial, por reacción de injerto)	7,7	5,0	34	7,7	0	0	0	0	0
Ácido polimetacrílico-sal de Na PM 9500	1,2	0,5	62	1,2	0	n.d.	2	n.d.	n.d.
Ácido poliacrílico PM aprox. 5000, sal parcial	0,9	0,4	54	0,9	0	n.d.	3,5	n.d.	n.d.
Ácido poliacrílico-sal de Na PM aprox. 15000	1,3	0,5	61	1,3	0	n.d.	2,5	n.d.	n.d.
Ácido poliacrílico PM aprox. 100000	2,8	1,5	47	2,8	0	n.d.	0	2	2
Ácido poliacrílico PM aprox. 250000	1,4	0,9	32	1,4	0	n.d.	2	n.d.	n.d.

Ejemplo 10: Ensayo de “liberación lenta” con vitamina E en cera

Análogamente al Ejemplo 1, 50 g de peso seco de una fibra de Lyocell nunca secada con un título de 1,3 dtex o 6,7 dtex, sin previo intercambio de disolvente, se trató con una solución de alcohol de cera de lana al 10% (Lanowax EP, razón social Parmentier, Frankfurt, DE) en isopropanol en una relación del baño de tratamiento de 1:20 a lo largo de un tiempo de 10 min. La solución de cera estaba enriquecida en este caso, sin embargo, con 5,33 mg / kg de acetato de tocoferol (acetato de vitamina E) referido a la cera. En este caso, el intercambio de disolvente tuvo lugar *in situ*, el contenido residual de agua en toda la tanda ascendió teóricamente a 6,8%. Las fibras se separaron por prensado en el fular a 3 bares del exceso de la solución de cera y se secaron durante 4 horas a 105°C. Las fibras obtenidas se sometieron a 3 lavados a 60°C (lavado doméstico simulado). El contenido de cera se determinó por gravimetría y mediante extracción en etanol. La determinación del acetato de vitamina E tuvo lugar a partir del extracto mediante HPLC.

Tabla 10: Producción de una fibra con contenido en alcohol de cera de lana. Revestimientos en % después de la extracción

Fibra	Fibra 1,3 dtex			Fibra 6,7 dtex		
Pretratamiento	Nunca secada			Nunca secada		
Etapas	Revestimiento (%)	Vitamina E (mg/kg de fibra)	Vit. E Rendimiento % ref. a partida (cera)	Revestimiento (%)	Acetato de vitamina E (mg/kg de fibra)	Acetato de vitamina E Rendimiento % ref. a partida (cera)
Tras secado	7,4	328	83	7,1	293	77
Tras 2º lavado	6,7	209	61	4,5	129	54
Tras 3º lavado	6,4	188	52	4,3	113	50
Tras 3º lavado – tinción con rodamina B	rojo			rojo		

En este caso, pudo comprobarse que el acetato de vitamina E es retenido en la fibra junto con la cera, pero durante el lavado se reduce la carga de acetato de vitamina E. De ello se puede concluir que este método puede utilizarse con el fin de incorporar en la fibra sustancias activas para el cuidado de la piel liposolubles en un soporte a base de

cera que, a continuación, se liberan de la matriz de cera-fibra. Probablemente, la cera forma en la fibra nanocápsulas lipofílicas. Por lo tanto, la fibra es un sistema para la entrega controlada de sustancia activa (el denominado sistema de “liberación lenta”).

De este modo es posible incluso una carga y descarga múltiples de fibras con sustancias funcionales, por ejemplo con vitaminas o sustancias aromatizantes.

Ejemplo 11: Unión de permetrina del disolvente

Permetrina es un insecticida sintético del grupo de los piretroides. Encuentra amplia aplicación debido a la amplia eficacia frente a insectos y a la baja toxicidad para organismos homeótermos, incluido el hombre. En productos textiles, la permetrina se utiliza, p. ej., como protección contra las polillas (alfombras) y en la vestimenta para la protección frente a transmisores de enfermedades (vectores), tales como mosquitos y garrapatas.

La permetrina se incorporó en fibras de Lyocell nunca secadas en dos modos diferentes: con intercambio transitorio de disolvente y directamente sobre las fibras con contenido en agua nunca secadas.

Ejemplo 11a) Con intercambio de disolvente in situ

15 g de peso seco de una fibra de Lyocell nunca secada con un título de 1,3 dtex se trató sin intercambio de disolvente previo con una solución de 2% o bien 5% de permetrina (P100 de Thor Chemie (Speyer, DE)) en isopropanol en una relación del baño de tratamiento de 1:20 a la temperatura ambiente durante 15 minutos. En este caso, el intercambio de disolvente tuvo lugar in situ. El contenido residual de agua en toda la tanda ascendió teóricamente al 5,7%. Las fibras se separaron mediante prensado en el fular a 3 bares del exceso de la solución de permetrina y se secaron a 105°C durante 4 horas o bien a 60°C durante 18 horas. Las fibras obtenidas se sometieron a lavados domésticos simulados.

El revestimiento de permetrina se determinó a continuación mediante extracción en etanol (Soxhlet) y subsiguiente análisis por HPLC.

Tabla 11a: Producción de una fibra con contenido en permetrina sin intercambio previo del disolvente

Ensayo	11.1	11.2	11.3	11.4
Concentración de permetrina	2	2	5	5
Secado	60°C / 18 h	105°C / 4 h	60°C / 18 h	105°C / 4 h
Revestimiento (%)	2,05	2,16	4,68	4,31
Rendimiento de impregnación	1,03	1,08	0,94	0,86
Revestimiento tras 1 lavado (%)	1,80	1,99	2,91	2,67
Revestimiento tras 10 lavados	1,60	1,50	n.d.	n.d.
Revestimiento tras 50 lavados	0,82	1,13	n.d.	n.d.

Ejemplo 11b) Con intercambio transitorio del disolvente

25 20 g de peso seco de una fibra de Lyocell nunca secada con un título de 1,3 dtex se trataron con 400 ml de isopropanol durante 1 hora para el intercambio de disolvente. El exceso de disolvente se prensó en el fular a 3 bares.

A continuación, se trató con una solución de 2% o bien 5% de permetrina (P100 de Thor Chemie (Speyer, Alemania)) en isopropanol en una relación del baño de tratamiento de 1:20 a temperatura ambiente durante 15 minutos. La fibra se separó mediante prensado en el fular a 3 bares del exceso de la solución de permetrina y se secó a 105°C durante 4 horas o bien a 60°C durante 18 horas. Las fibras obtenidas se sometieron a lavados domésticos simulados.

El revestimiento de permetrina se determinó mediante extracción en etanol (Soxhlet) y subsiguiente análisis por HPLC.

Tabla 11b: Producción de una fibra con contenido en permetrina con intercambio transitorio de disolvente

Ensayo	11.5	11.6
Concentración de permetrina (%)	2	5
Secado	60°C / 18 h	60°C / 18 h
Revestimiento (%)	1,78	4,53
Rendimiento de impregnación	0,89	0,91
Revestimiento tras 1 lavado	1,02	3,47

A escala técnica este procedimiento puede llevarse a cabo, p. ej., en un aparato de tinción de borra.

Ejemplo 12: Modificación de granulados y polvos de celulosa

5 Junto a la funcionalización ya descrita ampliamente de fibras de celulosa según el método de acuerdo con la invención, también se trataron granulados o bien polvos de celulosa. La producción del granulado o bien del polvo tuvo lugar en este caso de manera correspondiente al método descrito en el documento WO 2009/036480. La funcionalización tuvo lugar análogamente al Ejemplo 2 con poliDADMAC, es decir, primero se impregnó, luego se vaporizó y después la muestra se secó. Esta muestra seca se lavó en condiciones débilmente alcalinas, se continuó lavando con agua y se secó de nuevo. Como material de partida se utilizó en el ensayo 12.1 granulado de celulosa nunca secado (tamaño de partícula aprox. 1-2 mm) y en el ensayo 12.2 polvo ya secado y molido ($x_{50} = 50 \mu\text{m}$, $x_{90} = 120 \mu\text{m}$). Para el ensayo 12.3, se secó el granulado cargado del ensayo 12.1 y mediante un molino de rebote (UPZ 100, Hosokawa Alpine) se molió asimismo para formar un polvo, resultando un polvo con $x_{50} = 60 \mu\text{m}$ y $x_{90} = 125 \mu\text{m}$. La carga de las partículas resultantes en cada caso con poliDADMAC se midió, como se describe en el Ejemplo 2, a través del contenido en nitrógeno. Los resultados están recopilados en la Tabla 12. Los ensayos de lavado y de tinción, que hubieran sido equiparables a los de las fibras, no se llevaron a cabo en el granulado o bien el polvo. Se puede reconocer claramente que sobre el granulado de celulosa nunca secado puede aplicarse considerablemente más poliDADMAC que sobre un polvo de celulosa ya secado. El contenido en poliDADMAC permanece también invariablemente alto cuando el granulado se seca y muele.

Tabla 12: Modificación de granulados y polvos de celulosa

Ensayo	Contenido de poliDADMAC en partículas [%]
12.1	3,4
12.2	1,8
12.3	3,4

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un cuerpo moldeado de celulosa, que comprende las etapas

- conformación de una solución con contenido en celulosa

- precipitación de la solución conformada

5 - lavado del cuerpo moldeado, así obtenido, y

- secado del cuerpo moldeado,

caracterizado por que se incorpora una sustancia funcional en el cuerpo moldeado de celulosa nunca secado durante su producción tras la conformación conservando la estructura química de la sustancia funcional, presentando la sustancia funcional un rendimiento de impregnación K' definido de manera correspondiente en la memoria descriptiva, que es menor que 10, preferiblemente menor que 5.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la solución con contenido en celulosa se prepara según un procedimiento de disolución directa.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la sustancia funcional se presenta disuelta o emulsionada.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la conformación tiene lugar mediante la extrusión de una solución de hilatura con contenido en celulosa a través de una tobera de extrusión.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la incorporación tiene lugar entre la salida del cuerpo moldeado de celulosa del baño de precipitación y el secado.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la incorporación tiene lugar tras un intercambio de disolvente.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el cuerpo moldeado de celulosa se vaporiza tras la incorporación de la sustancia funcional.

8. Cuerpo moldeado de celulosa que contiene una sustancia funcional, obtenible mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7.

9. Cuerpo moldeado de celulosa según la reivindicación 8, caracterizado por que la concentración de la sustancia funcional presenta una distribución continua, no constante, con un mínimo en el centro del cuerpo moldeado.

10. Cuerpo moldeado de celulosa según las reivindicaciones 8 y 9, caracterizado por que la sustancia funcional se elige del grupo de sustancias consistentes en

a. sustancias hidrofóbicas (lipofílicas) con un peso molecular bajo o elevado, en particular aceites, tales como aceite de oliva, aceite de pepitas de uva, aceite de sésamo, aceite de linaza, grasas, tales como grasa de coco, parafinas y otros hidrocarburos, ceras, tales como cera de lana y sus derivados, cera de abejas, cera de carnauba, aceite de jojoba, resinas, tales como goma laca, aceites, grasas y ceras, que sirven como soportes para sustancias activas liposolubles, en particular para vitaminas para el cuidado de la piel, ceramidas, sustancias ignífugas que son solubles o emulsionables en disolventes orgánicos, colorantes, que son solubles en disolventes especiales, por ejemplo los denominados colorantes de "Alta-Visibilidad", insecticidas, en particular piretroides, tales como permetrina,

b. compuestos hidrofílicos, polímeros no cargados, en particular polisacáridos neutros, en particular xilano, manano, almidón y sus derivados,

c. polímeros aniónicos, en particular ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico,

d. polisacáridos con grupos aniónicos tales como poligalacturonatos (pectina), carragenano, ácido hialurónico,

e. derivados aniónicos de polímeros neutros,

f. polímeros catiónicos, en particular poliDADMAC, poliaminoácidos, derivados catiónicos de polímeros neutros, en particular almidones cationizados,

g. proteínas, en particular proteínas estructurales, tales como gelatina, colágeno, proteínas de la leche (caseína, proteínas del suero lácteo), enzimas o proteínas funcionales,

h. combinaciones de sustancias naturales complejas, tales como Aloe vera, extracto o aceite de pepitas de uva, mezclas antioxidantes de origen vegetal, aceites esenciales o Ginseng.

11. Cuerpo moldeado de celulosa según una de las reivindicaciones 8 a 10 precedentes, caracterizado por que el cuerpo moldeado de celulosa es una fibra, una película, un granulado, un polvo, una fibrida, un velo de hilatura, una esponja, un aerogel o hidrogel.

5 12. Uso de cuerpos moldeados según una de las reivindicaciones precedentes, para la producción de hilos, productos textiles, geles o materiales compuestos.

13. Uso de cuerpos moldeados según una de las reivindicaciones precedentes, para la preparación de productos cosméticos, productos médicos, productos ignífugos o productos teñidos, en particular productos teñidos de alta visibilidad.

Fig. 1a

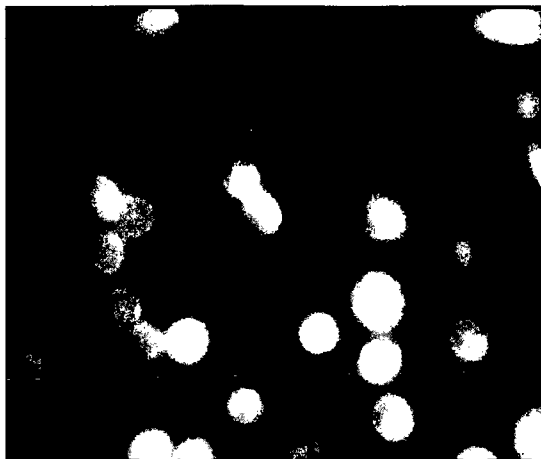


Fig. 1b

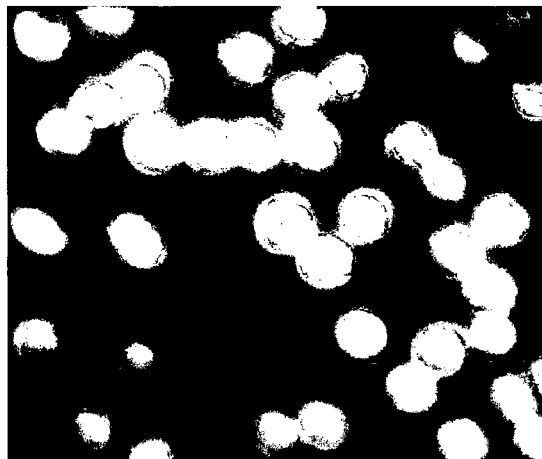


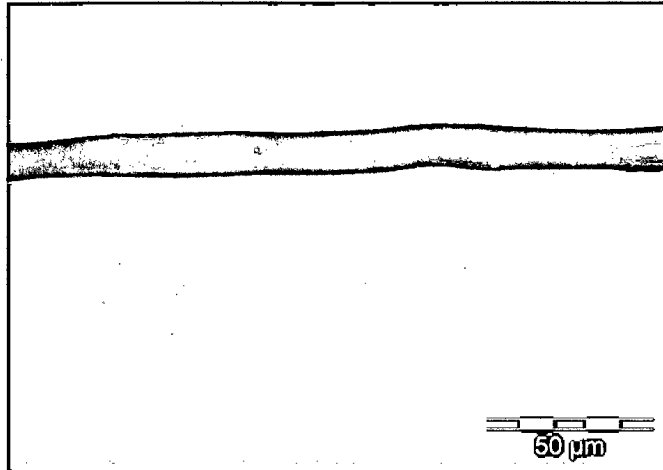
Fig. 1c



Fig. 1d



Fig. 2a



5

Fig. 2b

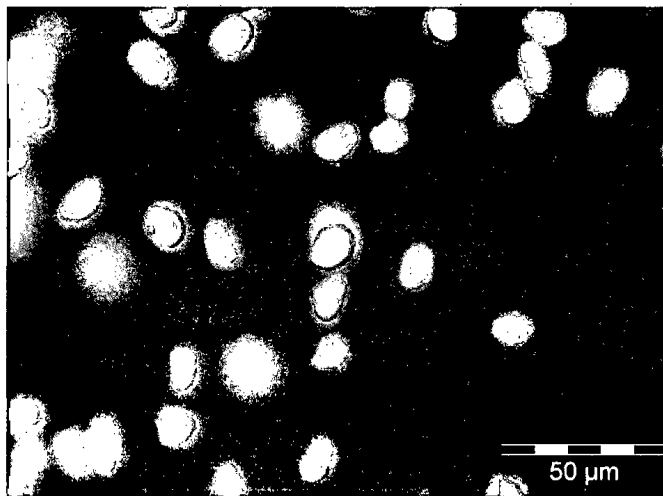


Fig. 3

