



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 243 688 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
25.09.2002 Patentblatt 2002/39

(51) Int Cl.7: **D06M 15/03**

(21) Anmeldenummer: **01107163.6**

(22) Anmeldetag: **22.03.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **Cognis Iberia, S.L.**
08755 Castellbisbal, (Barcelona) (ES)

(72) Erfinder:
• **Tacies, Ana**
4 -3a, Barcelona (ES)

- **Domingo, Marta**
08024 Barcelona (ES)
- **Pi Subirana, Rafael**
08400 Granollers, (Barcelona) (ES)
- **Viladot Petit, Josep-Lluís**
08018 Barcelona (ES)

(74) Vertreter: **Fabry, Bernd, Dr.**
c/o Cognis Deutschland GmbH,
CRT-IP,
Postfach 13 01 64
40551 Düsseldorf (DE)

(54) **Verwendung von Chitosan-Nanopartikeln**

(57) Vorgeschlagen wird die Verwendung von Nanochitosanen zur Herstellung von Fasern, Garnen, Gewirken und textilen Flächengebilden.

EP 1 243 688 A1

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

[0001] Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Textiltechnik und betrifft die Verwendung von Chitosanen in besonders feinteiliger Form zur Ausrüstung von Fasern, Garnen, Gewirken, textilen Flächengebilden und daraus hergestellten Textilien.

Stand der Technik

[0002] Im Gegensatz zu den meisten Hydrokolloiden, die im Bereich biologischer pH-Werte negativ geladen sind, stellen Chitosane unter diesen Bedingungen kationische, also positiv geladene Biopolymere dar. Die positiv geladenen Chitosane können mit entgegengesetzt geladenen Oberflächen in Wechselwirkung treten und werden daher in kosmetischen Haar- und Körperpflegemitteln sowie pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzt (vgl. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A6, Weinheim, Verlag Chemie, 1986, S. 231-332**), wo sie als Feuchtigkeitsspender und Filmbildner Anwendung finden. Weitere Übersichten zu diesem Thema sind auch beispielsweise von B. Gesslein et al. in **HAPPI 27, 57 (1990)**, O. Skaugrud in **Drug Cosm. Ind. 148, 24 (1991)** und E. Onsoyen et al. in **Seifen-Öle-Fette-Wachse 117, 633 (1991)** erschienen.

[0003] Chitosane besitzen pflegende Eigenschaften, sie wirken aber auch anti-inflammatorisch und in geringem Umfang mild biozid, was sie für die Ausrüstung von Textilien prädestiniert, vorzugsweise dann, wenn diese auch noch mit kationischen und daher bei empfindlichen Verbrauchern gelegentlich Irritationen auslösenden Weichmachern aviviert worden sind. In der Praxis hat sich der Einsatz von Chitosanen jedoch bislang nicht bewährt, da ein grundsätzliches Problem darin besteht, dass diese Stoffe nur auf der Oberfläche der Fasern haften und entsprechend schnell ausgewaschen werden. Dem entsprechend geht der ursprüngliche Effekt rasch verloren.

[0004] Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, einen Weg aufzuzeigen, auf dem man Textilien und deren Vorprodukte mit Chitosanen wenn nicht dauerhaft, so doch wenigstens über einen deutlich längeren Zeitraum ausrüsten kann, so dass der Träger auch nach einer Reihe von Wäschen und bei Mitverwendung von Weichspülern noch in den Genuss der pflegenden und anti-inflammatorischen Eigenschaften des Chitosans gelangt.

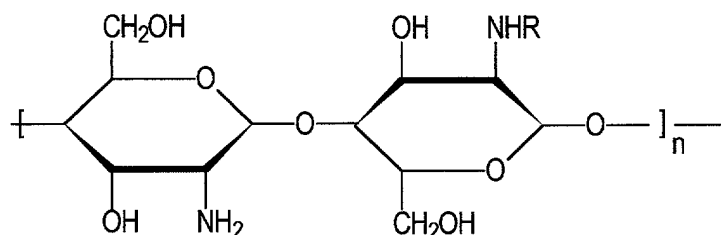
Beschreibung der Erfindung

[0005] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Nanochitosanen zur Herstellung von Fasern, Garnen, Gewirken und textilen Flächengebilden, in denen sie in Mengen von 0,01 bis 1, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-% - bezogen auf das Trockengewicht - vorhanden sein können.

[0006] Überraschenderweise wurde gefunden, dass das eingangs geschilderte Problem auf vergleichsweise einfachem Wege gelöst werden kann, indem man sicherstellt, dass Chitosane zum Einsatz gelangen, die abweichend von den Produkten des Stands der Technik einen so kleinen mittleren Teilchendurchmesser aufweisen, dass sie nicht an der Oberfläche der Fasern haften, sondern zwischen die Fibrillen eingelagert werden, wo sie nur schwer zugänglich sind und nicht so rasch entfernt werden können.

Chitosane und Chitosanderivate

[0007] Chitosane stellen Biopolymere dar und werden zur Gruppe der Hydrokolloide gezählt. Chemisch betrachtet handelt es sich um partiell deacetylierte Chitine unterschiedlichen Molekulargewichtes, die den folgenden - idealisierten - Monomerbaustein enthalten:



[0008] Zur Herstellung der Chitosane geht man von Chitin, vorzugsweise den Schalenresten von Krustentieren aus,

die als billige Rohstoffe in großen Mengen zur Verfügung stehen. Das Chitin wird dabei in einem Verfahren das erstmals von Hackmann et al. beschrieben worden ist, üblicherweise zunächst durch Zusatz von Basen deproteiniert, durch Zugabe von Mineralsäuren demineralisiert und schließlich durch Zugabe von starken Basen deacetyliert, wobei die Molekulargewichte über ein breites Spektrum verteilt sein können. Entsprechende Verfahren sind beispielsweise aus **Makromol. Chem. 177, 3589 (1976)** oder der französischen Patentanmeldung **FR 2701266 A1** bekannt. Vorzugsweise werden solche Typen eingesetzt, wie sie in den deutschen Patentanmeldungen **DE 4442987 A1** und **DE 19537001 A1** (Henkel) offenbart werden, und die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 800.000 bis 1.200.000 Dalton, eine Viskosität nach Brookfield (1 Gew.-%ig in Glycolsäure) unterhalb von 5000 mPas, einen Deacetylierungsgrad im Bereich von 80 bis 88 % und einem Aschegehalt von weniger als 0,3 Gew.-% aufweisen. Neben den Chitosanen als typischen kationischen Biopolymeren kommen im Sinne der Erfindung auch anionisch, nichtionisch oder kationisch derivatisierte Chitosane, wie z.B. Carboxylierungs-, Succinylierungs-, Alkoxylierungs- oder Quaternierungsprodukte in Frage, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentschrift **DE 3713099 C2** (L'Oréal) sowie der deutschen Patentanmeldung **DE 19604180 A1** (Henkel) beschrieben werden.

Herstellung von Nanochitosanen durch Sprühtrocknung und Evaporation

[0009] Unter Nanochitosanen sollen annähernd sphärische Festkörper verstanden werden, die einen mittleren Durchmesser im Bereich von 10 bis 300, vorzugsweise 50 bis 200 und insbesondere 100 bis 150 nm aufweisen. Ein besonders einfaches Verfahren zur Herstellung der Nanochitosane besteht in der Sprühtrocknung von Chitosanlösungen in Wasser und/oder organischen Lösemitteln, wie beispielsweise Alkoholen oder (Hydroxy-)carbonsäuren. Typischerweise erfolgt die Sprühtrocknung bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 110 °C und Drücken von 10 bis 100 mbar.

[0010] Ein weiteres geeignetes Verfahren zur Herstellung der nanoskaligen Teilchen bietet die Evaporationstechnik, die Parallelen mit der konventionellen Sprühtrocknung aufweist. Hierbei werden die Ausgangsstoffe zunächst in einem geeigneten organischen Lösungsmittel (z.B. Alkane, pflanzliche Öle, Ether, Ester, Ketone, Acetale und dergleichen) gelöst. Anschließend werden die Lösungen derart in Wasser oder einem anderen Nicht-Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart einer darin gelösten oberflächenaktiven Verbindung gegeben, dass es durch die Homogenisierung der beiden nicht miteinander mischbaren Lösungsmittel zu einer Ausfällung der Nanoteilchen kommt, wobei das organische Lösungsmittel vorzugsweise verdampft. Anstelle einer wässrigen Lösung können auch O/W-Emulsionen bzw. O/W-Mikroemulsionen eingesetzt werden.

Herstellung von Nanochitosanen nach dem RESS-Verfahren

[0011] Vorteilhafter ist jedoch die Herstellung der Nanoteilchen durch rasche Entspannung von überkritischen Lösungen (Rapid Expansion of Supercritical Solutions RESS) die beispielsweise aus dem Aufsatz von S.Chihlar, M.Türk und K.Schaber in **Proceedings World Congress on Particle Technology 3, Brighton, 1998** bekannt ist und zu einer besonders homogenen Verteilung der Größendurchmesser führt. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung setzt man nanoskalige Chitosane und/oder Chitosanderivate ein, die man erhält, indem man

- (a) die Ausgangsstoffe unter überkritischen oder nahekritischen Bedingungen in einem geeigneten Lösungsmittel löst,
- (b) die fluide Mischung über eine Düse in ein Vakuum, ein Gas oder eine Flüssigkeit entspannt, und
- (c) das Lösemittel dabei gleichzeitig verdampft.

[0012] Um zu verhindern, dass die Nanoteilchen wieder zusammenbacken, empfiehlt es sich, die Ausgangsstoffe in Gegenwart geeigneter Schutzkolloide oder Emulgatoren zu lösen und/oder die kritischen Lösungen in wässrige und/oder alkoholische Lösungen der Schutzkolloide bzw. Emulgatoren oder aber in kosmetische Öle zu entspannen, welche ihrerseits wieder gelöste Emulgatoren und/oder Schutzkolloide enthalten können. Geeignete Schutzkolloide sind dabei z.B. Gelatine, Casein, Gummi Arabicum, Lysalbinsäure, Stärke sowie Polymere, wie etwa Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone Polyalkylenglycole und Polyacrylate.

[0013] Als Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- >Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe sowie Alkylamine mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest;
- > Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alk(en)ylrest und deren ethoxylierte Analoga;

- > Anlagerungsprodukte von 1 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- > Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- > Partialester von Glycerin und/oder Sorbitan mit ungesättigten, linearen oder gesättigten, verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid;
- > Partialester von Polyglycerin (durchschnittlicher Eigenkondensationsgrad 2 bis 8), Polyethylenglycol (Molekulargewicht 400 bis 5000), Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Zuckeralkoholen (z.B. Sorbit), Alkylglucosiden (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucosiden (z.B. Cellulose) mit gesättigten und/oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid;
- > Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß **DE 1165574 PS** und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin.
- Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- > Wollwachsalkohole;
- Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- > Block-Copolymere z.B. Polyethylenglycol-30 Dipolyhydroxystearate;
- > Polymeremulgatoren, z.B. Pemulen-Typen (TR-1, TR-2) von Goodrich;
- > Polyalkylenglycole sowie
- > Glycerincarbonat.

> Ethylenoxidanlagerungsprodukte

[0014] Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus **DE 2024051 PS** als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

> Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

[0015] Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, dass sowohl Monoglykoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glykoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

> Partialglyceride

[0016] Typische Beispiele für geeignete Partialglyceride sind Hydroxystearinsäuremonoglycerid, Hydroxystearinsäurediglycerid, Isostearinsäuremonoglycerid, Isostearinsäurediglycerid, Ölsäuremonoglycerid, Ölsäurediglycerid, Ricinolsäuremonoglycerid, Ricinolsäurediglycerid, Linolsäuremonoglycerid, Linolsäurediglycerid, Linolensäuremonoglycerid, Linolensäurediglycerid, Erucasäuremonoglycerid, Erucasäurediglycerid, Weinsäuremonoglycerid, Weinsäurediglycerid, Citronensäuremonoglycerid, Citronendiglycerid, Äpfelsäuremonoglycerid, Äpfelsäurediglycerid sowie deren technische Gemische, die untergeordnet aus dem Herstellungsprozeß noch geringe Mengen an Triglycerid enthalten können. Ebenfalls geeignet sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Partialglyceride.

> Sorbitanester

[0017] Als Sorbitanester kommen Sorbitanmonoisostearat, Sorbitansesquiisostearat, Sorbitandiisostearat, Sorbitantriisostearat, Sorbitanmonooleat, Sorbitansesquioleat, Sorbitandioleat, Sorbitantrioleat, Sorbitanmonoerucat, Sorbitansesquierucat, Sorbitandierucat, Sorbitantrierucat, Sorbitanmonoricinoleat, Sorbitansesquiricinoleat, Sorbitandiricinoleat, Sorbitantriricinoleat, Sorbitanmonohydroxystearat, Sorbitansesquihydroxystearat, Sorbitandihydroxystearat, Sorbitantrihydroxystearat, Sorbitanmonotartrat, Sorbitansesquitartrat, Sorbitanditartrat, Sorbitantritartrat, Sorbitanmonocitrat, Sorbitansesquicitrat, Sorbitandicitrat, Sorbitantricitrat, Sorbitanmonomaleat, Sorbitansesquimaleat, Sorbitan-

dimaleat, Sorbitantrimaleat sowie deren technische Gemische. Ebenfalls geeignet sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Sorbitanester.

> Polyglycerinester

[0018] Typische Beispiele für geeignete Polyglycerinester sind Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (Dehymuls® PGPH), Polyglycerin-3-Diisostearate (Lameform® TGI), Polyglyceryl-4 Isostearate (Isolan® GI 34), Polyglyceryl-3 Oleate, Diisostearoyl Polyglyceryl-3 Diisostearate (Isolan® PDI), Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate (Tego Care® 450), Polyglyceryl-3 Beeswax (Cera Bellina®), Polyglyceryl-4 Caprate (Polyglycerol Caprate T2010/90), Polyglyceryl-3 Cetyl Ether (Chimexane® NL), Polyglyceryl-3 Distearate (Cremophor® GS 32) und Polyglyceryl Polyricinoleate (Admul® WOL 1403) Polyglyceryl Dimerate Isostearate sowie deren Gemische. Beispiele für weitere geeignete Polyolester sind die gegebenenfalls mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid umgesetzten Mono-, Di- und Triester von Trimethylolpropan oder Pentaerythrit mit Laurinsäure, Kokosfettsäure, Talgfettsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Behensäure und dergleichen.

> Anionische Emulgatoren

[0019] Typische anionische Emulgatoren sind aliphatische Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure, sowie Dicarbonsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Azelainsäure oder Sebacinsäure.

> Amphotere und kationische Emulgatoren

[0020] Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylamino-propyldimethyl-ammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung *Cocamidopropyl Betaine* bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8/18}-Alkyl- oder Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropion-säuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12/18}-Acylsarcosin. Schließlich kommen auch Kationtenside als Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

[0021] Die bevorzugt zu verwendenden nanoskaligen Chitosane bzw. Chitosanderivate sind also die, die von einem Schutzkolloid und/oder einem Emulgator ummantelt vorliegen. Üblicherweise werden die Schutzkolloide oder Emulgatoren in Mengen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% - bezogen auf die Chitosane und/oder Chitosanderivate - eingesetzt.

Herstellung von Nanochitosanen durch GAS-, PCA- oder PGSS-Verfahren

[0022] Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Nanoteilchen besteht in dem sogenannten GAS-Verfahren (Gas Anti Solvent Recrystallization). Das Verfahren nutzt ein hochkomprimiertes Gas oder überkritisches Fluid (z.B. Kohlendioxid) als Nicht-Lösungsmittel zur Kristallisation von gelösten Stoffen. Die verdichtete Gasphase wird in die Primärlösung der Ausgangsstoffe eingeleitet und dort absorbiert, wodurch sich das Flüssigkeitsvolumen vergrößert, die Löslichkeit abnimmt und feinteilige Partikel aus-geschieden werden.

[0023] Ähnlich geeignet ist das PCA-Verfahren (Precipitation with a Compressed Fluid Anti-Solvent). Hier wird die Primärlösung der Ausgangsstoffe in ein überkritisches Fluid eingeleitet, wobei sich feinstverteilte Tröpfchen bilden, in denen Diffusionsvorgänge ablaufen, so dass eine Ausfällung feinsten Partikel erfolgt.

[0024] Beim PGSS-Verfahren (Particles from Gas Saturated Solutions) werden die Ausgangsstoffe durch Aufpressen von Gas (z.B. Kohlendioxid oder Propan) aufgeschmolzen. Druck und Temperatur erreichen nahe- oder überkritische Bedingungen. Die Gasphase löst sich im Feststoff und bewirkt eine Absenkung der Schmelztemperatur, der Viskosität

und der Oberflächenspannung. Bei der Expansion durch eine Düse kommt es durch Abkühlungseffekte zur Bildung feinsten Teilchen.

Textilien

[0025] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft Fasern, Garne, Gewirke und textile Flächegebilde, einschließlich der Endprodukte für den Verbraucher sowie Textilien, die unter Verwendung dieser Vorprodukte hergestellt worden sind und Nanochitosane, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 1 und insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.-% - bezogen auf das Trockengewicht - enthalten. Die Ausrüstung beispielsweise von fertigen Textilien kann beispielsweise durch Tauchbadimprägnierung und anschließende Trocknung erfolgen. In gleicher Weise können auch Fasern und Garne ausgerüstet werden, indem man nämlich die Nanochitosane beispielsweise als Bestandteile von Spulölen oder Spinnfaserpräparationen aufbringt.

Beispiele

[0026] Zur Herstellung der nanoskaligen Chitosane und Chitosanderivate (**Beispiele 1 bis 5**) wurde zunächst Kohlendioxid einem Reservoir mit einem konstanten Druck von 60 bar entnommen und über eine Kolonne mit einer Aktivkohle- und einer Molekularsieb-Packung gereinigt. Nach der Verflüssigung wurde das CO₂ mit Hilfe einer Diaphragma-Pumpe bei einer konstanten Fördermenge von 3,5 l/h auf den gewünschten überkritischen Druck p verdichtet. Anschließend wurde das Lösungsmittel in einem Vorheiz auf die erforderliche Temperatur T₁ gebracht und in eine Extraktionskolonne (Stahl, 400 ml) geleitet, welche mit dem Chitosan bzw. Chitosanderivat beladen war. Die resultierende überkritische, d.h. fluide Mischung wurde über eine lasergezogene Düse (Länge 830 µm, Durchmesser 45 µm) bei einer Temperatur T₂ in eine Plexiglas Expansionskammer versprüht, die eine 4 Gew.-%ige wässrige Lösung eines Emulgators bzw. Schutzkolloids enthält. Das fluide Medium verdampfte und zurück blieben die im Schutzkolloid eingeschlossenen, dispergierten Nanopartikel. Zur Herstellung der Nanoteilchen gemäß **Beispiel 6** wurde eine 1 Gew.-%ige Lösung von Chitosan in Glycolsäure unter starkem Rühren bei 40°C und einem verminderten Druck von 40 mbar in eine 4 Gew.-% wässrige Lösung von Coco Glucosides getropft. Das verdampfende Lösungsmittel wurde in einer Kühlfalle kondensiert, während die Dispersion mit den Nanopartikeln zurückblieb. Die Verfahrensbedingungen und der mittlere Partikelgrößenbereich (photometrisch nach der 3-WEM-Methode bestimmt) sind in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Nanopartikel							
Bsp.	Chitosan(derivat)	Lsgm.	p bar	T ₁ °C	T ₂ °C	Emulgator/ Schutzkolloid	PGB nm
1	Chitosan*	CO ₂	200	80	175	Polyvinylalkohol	50-125
2	Chitosan**	CO ₂	180	70	160	Polyethylenglycol (M=400)	70-130
3	Chitosan**	CO ₂	200	85	180	Polyvinylalkohol	70-140
4	Chitosan Succinate***	CO ₂	200	85	175	Polyvinylalkohol	50-150
5	Chitosan*	CO ₂	200	85	175	Coco Glucosides	50-150
6	Chitosan**	-	-	-	-	Coco Glucosides	65-140

*) Hydagen® CMF

**) Hydagen® HCMF

***) Hydagen® SCD, alle Cognis Deutschland GmbH/ Düsseldorf

[0027] Anwendungstechnische Beispiele. 100 g Polyestergewebe wurde dreimal bei 25 °C über einen Zeitraum von jeweils 20 min mit einer 5 Gew.-%igen wässrigen Lösung von (a) Nanochitosan gemäß Beispiel 1 und (b) konventionellem Chitosanpulver (Hydagen® DCMF, Cognis Deutschland GmbH) getränkt und dann getrocknet. Die Gewebe wurden dann ebenfalls dreimal in einem Launder-o-meter mit einem handelsüblichen flüssigen Feinwaschmittel (30 °C, 16 °dH) gewaschen und der Gehalt an Chitosan in den Waschlaugen durch HPLC bestimmt. Dabei wurde der Chitosangehalt für die erste Wäsche unter Einsatz des Vergleichsproduktes für alle anderen Versuche zu 100 % gesetzt. Die gewaschenen Gewebe wurden verascht und der relative Chitosangehalt über die Stickstoffmenge im Vergleich zu einem unbehandelten Gewebe (= 100 %) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Waschversuche und Chitosangehalte (Angaben in %-rel.)			
	unbehandelt	mit Nanochitosan behandelt	mit konventionellem Chitosan behandelt
Chitosangehalt Waschlauge			
- nach 1. Wäsche	0	5	100
- nach 2. Wäsche	0	5	80
- nach 3. Wäsche	0	4	1
Chitosangehalt Gewebe	100	103	100

[0028] Die Versuche zeigen, dass im Fall des erfindungsgemäß ausgerüsteten Gewebes pro Waschgang nur maximal 5 % des Chitosans entfernt werden (Tendenz fallend), während bei Verwendung von konventionellem Chitosan schon nach der zweiten Wäsche praktisch kein Chitosan mehr auf den Fasern verbleibt.

Patentansprüche

- Verwendung von Nanochitosanen zur Herstellung von Fasern, Garnen, Gewirken und textilen Flächegebilden.
- Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Nanochitosane mit mittleren Durchmessern im Bereich von 10 bis 300 nm einsetzt.
- Verwendung nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Chitosane mit einem mittleren Molekulargewicht von 800.000 bis 1.200.000 Dalton einsetzt.
- Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Carboxylierungs-, Succinylierungs-, Alkoxylierungs- oder Quaternierungsprodukte von Chitosanen einsetzt.
- Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Nanochitosane einsetzt, die durch Sprühtrocknung oder Evaporation erhalten werden.
- Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Nanochitosane einsetzt, die nach dem RESS-Verfahren (Rapid Expansion of Supercritical Solutions) erhalten werden.
- Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Nanochitosane einsetzt, die nach dem GAS-Verfahren (Gas Anti Solvent Recrystallization) erhalten werden.
- Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Nanochitosane einsetzt, die nach dem PCA-Verfahren (Precipitation with a Compressed Fluid Anti-Solvent) erhalten werden.
- Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Nanochitosane einsetzt, die nach dem PGSS-Verfahren (Particles from Gas Saturated Solutions) erhalten werden.
- Fasern, Garne, Gewirke und textile Flächegebilde enthalten Nanochitosane.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 10 7163

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	WO 00 47177 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH) 17. August 2000 (2000-08-17) * Ansprüche 1-8 * * Seite 3, Zeile 3 - Seite 4, Zeile 17 *	1-10	D06M15/03
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199715 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class B07, AN 1997-161406 XP002158841 & JP 09 030957 A (OJI PAPER CO), 4. Februar 1997 (1997-02-04) * Zusammenfassung *	1-3,5,10	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199711 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1997-115286 XP002177356 & JP 09 003106 A (KAO CORP), 7. Januar 1997 (1997-01-07) * Zusammenfassung *	1-4,10	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 05, 31. Mai 1996 (1996-05-31) & JP 08 010592 A (TOKUYAMA CORP), 16. Januar 1996 (1996-01-16) * Zusammenfassung *	1-10	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 06, 30. April 1998 (1998-04-30) & JP 10 037018 A (FUJI SPINNING CO LTD), 10. Februar 1998 (1998-02-10) * Zusammenfassung *	1-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13. September 2001	Prüfer Fiocco, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 10 7163

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

13-09-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0047177	A	17-08-2000	AU 2667900 A WO 0047177 A1	29-08-2000 17-08-2000
JP 9030957	A	04-02-1997	KEINE	
JP 9003106	A	07-01-1997	KEINE	
JP 08010592	A	16-01-1996	KEINE	
JP 10037018	A	10-02-1998	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82