



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 339 546**

51 Int. Cl.:
D01F 1/10 (2006.01)
D01F 6/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03767910 .7**
96 Fecha de presentación : **05.11.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1560953**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.08.2005**

54 Título: **Artículos con actividad antibacteriana y antifúngica.**

30 Prioridad: **08.11.2002 FR 02 14007**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.05.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.05.2010

73 Titular/es: **Rhodianyl**
26, quai Alphonse Le Gallo
92512 Boulogne-Billancourt Cédex, FR

72 Inventor/es: **Charbonneaux, Thierry y**
Rochat, Sandrine

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Artículos con actividad antibacteriana y antifúngica.

5 La presente invención se refiere a artículos que tienen una actividad antibacteriana y antifúngica, que comprenden sulfuro de cinc. Los hilos, fibras, filamentos y artículos según la presente invención se pueden ejecutar especialmente en la fabricación de cualquier producto susceptible de ponerse en contacto con bacterias y/u hongos, tales como por ejemplo vestimenta, alfombras, cortinas, ropa de cama y materiales textiles médicos. La presente invención se refiere a la utilización de sulfuro de cinc para la fabricación de hilos, fibras, filamentos y/o artículos con propiedades
10 antibacterianas y antifúngicas.

En numerosas aplicaciones tales como en el sector textil, se busca limitar el desarrollo de bacterias y hongos con el fin de prevenir afecciones en el caso del ser humano y para evitar malos olores. En los sectores médicos, por ejemplo, es igualmente de gran importancia limitar el desarrollo de bacterias y hongos en los útiles de trabajo, en los materiales de construcción y en la vestimenta.
15

Desde hace mucho tiempo se conocen numerosos agentes que presentan propiedades biocidas y que se utilizan en diferentes aplicaciones. Entre estos agentes, los elementos a base de metales tales como plata, cobre o cinc, de amonio cuaternario, o en base orgánica como el triclosan son los más conocidos.

20 Con el fin de conferir propiedades biocidas a las superficies textiles, se han desarrollado numerosos aprestos que contienen compuestos bioactivos. Sin embargo, estos aprestos tienen siempre una duración limitada y sus efectos desaparecen después de uno o varios lavados. Por lo tanto, en numerosos casos es más interesante introducir el principio activo directamente en el artículo que debe presentar una propiedad bioactiva.

25 Se conocen numerosos agentes antibacterianos y antifúngicos comerciales. Sin embargo, estos agentes no se pueden introducir en matrices poliméricas, puesto que no resisten las altas temperaturas de conformación de éstas últimas, y pueden ser transformados a esas temperaturas o interactuar con la matriz.

30 Se buscan siempre nuevos agentes antibacterianos y antifúngicos de bajo coste y fáciles de emplear en artículos en base de una matriz polimérica.

La solicitante ha demostrado que hilos, fibras, filamentos y/o artículos tales como películas que comprenden sulfuro de cinc (ZnS) en su matriz polimérica, poseen excelentes propiedades antibacterianas y antifúngicas. Estas propiedades antimicrobianas se confieren por la adición de sulfuro de cinc como carga mineral en la matriz polimérica.
35

El sulfuro de cinc se dispersa fácilmente en la matriz polimérica, lo que permite un reparto uniforme de este compuesto en los hilos, fibras, filamentos y/o artículos. El sulfuro de cinc no se aglomera en la matriz polimérica contrariamente a numerosas partículas a base de metales conocidos anteriormente en el estado de la técnica como agentes antimicrobianos.
40

Por difusión y migración, el principio activo en forma de sulfuro de cinc y/o de cinc, se libera en las superficies de los hilos, fibras, filamentos y/o artículos y entra en contacto con el medio ambiente que comprende bacterias y hongos, lo que permite una actividad antibacteriana y antifúngica más prolongada en el tiempo. Durante el lavado de los hilos, fibras y/o filamentos se produce una ligera eliminación del principio activo en superficie. Sin embargo, la difusión del principio activo en la matriz polimérica desde el corazón hacia la superficie de los hilos, fibras, filamentos y/o artículos permite mantener constante la actividad antibacteriana y antifúngica. Esta actividad se conserva así un tiempo muy prolongado a pesar de los lavados de los hilos, fibras, filamentos y/o artículos.
45

El sulfuro de cinc presenta también la ventaja de resistir las temperaturas de conformación de la matriz termoplástica. Por lo tanto, el sulfuro de cinc no se modifica o altera a esas temperaturas.
50

Además, el sulfuro de cinc es inerte y no reacciona con la matriz polimérica, lo que no causa problemas de degradación, coloración, amarillamiento de los hilos, fibras, filamentos y/o artículos, contrariamente a los agentes antimicrobianos del estado anterior de la técnica, como el óxido de cinc (ZnO) o la plata (Ag), por ejemplo. Además,
55 los hilos, fibras, filamentos y/o artículos que comprenden sulfuro de cinc no son abrasivos.

Igualmente, el sulfuro de cinc permite satisfacer las propiedades requeridas a nivel de costes, de facilidad de ejecución y de introducción en matrices poliméricas, tales como las matrices termoplásticas. El sulfuro de cinc presenta igualmente la ventaja de ser un buen agente de matidez.
60

Se entiende por antibacteriano, la acción que apunta a limitar, reducir o eliminar las bacterias presentes en el medio ambiente. Por bacterias se entienden las eubacterias y las arqueobacterias. Las eubacterias incluyen fermicutes, gracilicutes y ternicutes. Los gracilicutes incluyen bacterias Gram negativas tales como los Enterobacteriaceae, como por ejemplo *Klebsiella* (tal como la *Klebsiella pneumoniae*) y *Escherichia* (tal como *Escherichia coli*). Las fermicutes incluyen bacterias Gram positivas, tales como los Micrococcaceae, como por ejemplo los estafilococos (tal como *el Staphylococcus aureus*) y los tallos que forman endosporas, incluyendo a los bacilos (Bacillaceae) como por ejemplo el *Bacillus circulans*. Todas estas referencias se mencionan en el Bergey's Manual of Systematic Bacteriology, Williams & Wilkens, 1st ed. vol. 1-4, (1984).
65

Se entiende por antifúngico, la acción que apunta a limitar, reducir o eliminar los hongos (micetos) presentes en un medio ambiente. El término Myceteae incluye Amastigomycota como por ejemplo Deuteromycotina que incluye los Deuteromycetes. Los Deuteromycetes incluyen *Aspergillus* (*Aspergillus niger*) y *Candida* (*Candida albicans*).

5 Por medio ambiente se entiende cualquier medio que comprende al menos bacterias y/u hongos. El medio ambiente puede ser un líquido o un gas, de preferencia el aire. Por reducir, se entiende disminuir la cantidad de bacterias y/u hongos presentes en el medio ambiente, comparada con la cantidad presente en el medio ambiente antes de la introducción de hilos que contienen sulfuro de cinc. Por reducir, se entiende igualmente reducir la tasa de crecimiento de nuevas bacterias y/u hongos en el tiempo y en el medio ambiente. Por reducir, se entiende también reducir la tasa de reproducción de las bacterias y/u hongos. Por eliminar, se entiende eliminar del medio ambiente la mayoría de las bacterias y/u hongos, es decir matar las bacterias y/u hongos presentes en el medio ambiente o hacerlos inactivos. Por eliminar, se entiende igualmente prevenir el crecimiento de nuevas bacterias y/u hongos.

15 La presente invención se refiere a la utilización de sulfuro de cinc en una matriz polimérica para la fabricación de hilos, fibras, filamentos o artículos con propiedades antibacterianas y antifúngicas. El sulfuro de cinc juega allí el papel de agente bacteriano y antifúngico.

La presente invención tiene como objeto la utilización de sulfuro de cinc en una matriz polimérica para la fabricación de hilos, fibras, filamentos o artículos con propiedades antibacterianas y antifúngicas.

20 La presencia de sulfuro de cinc en una matriz polimérica se puede determinar por diferentes métodos bien conocidos por el experto en la materia, tales como un análisis cualitativo directo de los elementos cinc y azufre por espectrometría de fluorescencia X, eventualmente seguido por una dosificación elemental cuantitativa del elemento cinc después de su mineralización sulfonítrica, por espectrometría atómica, de manera a deducir, a partir de ello, la cantidad de sulfuro de cinc. Es igualmente posible determinar cuantitativamente el elemento azufre por microanálisis y/o proceder a una disolución de la matriz polimérica en un disolvente, una filtración del aditivo y un análisis por difracción de rayos X.

30 La proporción en peso de sulfuro de cinc en relación al peso total de la composición destinada a formar los hilos, fibras y/o filamentos puede estar comprendida entre 0,01 y 10%, preferentemente entre 0,1 y 7%, aún más preferentemente entre 0,2 y 5%, particularmente entre 0,3 y 3%. La cantidad de sulfuro de cinc en los hilos, fibras y/o filamentos puede variar según diferentes criterios tales como la matidez, la formulación, el tipo de polímero, el modo de introducción, el modo de aplicación, la naturaleza de los organismos nocivos y el medio ambiente.

35 Como ejemplo de polímeros que componen la matriz polimérica, se pueden citar: las polilactonas tales como la poli(pivalolactona), la poli(caprolactona) y los polímeros de la misma familia; los poliuretanos obtenidos por reacción entre diisocianatos como 1,5-naftaleno-diisocianato; p-fenilen-diisocianato, m-fenilen-diisocianato, 2,4-toluen-diisocianato, 4,4'-difenilmetano-diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano-diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenil-diisocianato, 4,4'-difenilisopropiliden-diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-difenil-diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenil-diisocianato, diisocianato de dianisidina, diisocianato de toluidina, diisocianato de hexametileno, 4,4'-diisocianatodifenilmetano y compuestos de la misma familia, y los dioles de cadenas lineales largas como poli(adipato de tetrametileno), poli(adipato de etileno), poli(adipato de 1,4-butileno), poli(succinato de etileno), poli(succinato de 2,3-butileno), los poliésteres-dioles y compuestos de la misma familia; los policarbonatos como poli[metano-bis(4-fenil)carbonato], poli[1,1-éter-bis(4-fenil)carbonato], poli[difenilmetano-bis(4-fenil)carbonato], poli[1,1-ciclohexano-bis(4-fenil)carbonato] y polímeros de la misma familia; polisulfonas; poliésteres; police-tonas; poliamidas como poli(ácido-4-aminobutírico), poli(hexametilen-adipamida), poli(-caprolactama), poli(ácido-6-aminohexanoico), poli(adipamida de m-xileno), poli(sebacamida de p-xileno), poli(tereftalamida de 2,2,2-trimetilhexametilen), poli(isoftalamida de metafenileno), poli(tereftalamida de p-fenileno) y polímeros de la misma familia; los poliésteres como poli(azelato de etileno), poli(1,5-naftalato de etileno), poli(tereftalato de 1,4-ciclohexano-dimetileno), poli(oxibenzoato de etileno), poli(para-hidroxibenzoato), poli(tereftalato de 1,4-ciclohexiliden-dimetileno), poli(tereftalato de 1,4-ciclohexiliden-dimetileno), poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno) y los polímeros de la misma familia; los poli(óxidos de arileno) como el poli(óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno), poli(óxido de 2,6-difenil-1,4-fenileno) y los polímeros de la misma familia; los poli(sulfuros de arileno) como el poli(sulfuro de fenileno) y los polímeros de la misma familia; las polieterimidias; los polímeros vinílicos y sus copolímeros como acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, cloruro de polivinilo; polivinilbutiral, cloruro de polivinilideno, los copolímeros de etileno-acetato de vinilo y los polímeros de la misma familia; los polímeros acrílicos, los poliácridatos y sus copolímeros como acrilato de polietilo, poli(acrilato de n-butilo), polimetil-metacrilato, polietil-metacrilato, poly(n-butil-metacrilato), poli(n-propil-metacrilato), poliácridamida, poliácridonitrilo, poli(ácido acrílico), los copolímeros etileno-ácido acrílico, los copolímeros etileno-alcohol vinílico, los copolímeros del acrilonitrilo, los copolímeros de metacrilato de metilo-estireno, los copolímeros de etileno-acrilato de etilo, los copolímeros de metacrilato-butadieno-estireno, ABS, y los polímeros de la misma familia; las poliolefinas como poli(etileno) de baja densidad, poli(propileno), poli(etileno) clorado de baja densidad, poli(4-metil-1-penteno), poli(etileno), poli(estireno) y los polímeros de la misma familia; ionómeros; poli(epiclorhidrinas); poli(uretanos) tales como los productos de polimerización de dioles como glicerina, trimetilol-propano, 1,2,6-hexanotriol, sorbitol, pentaeritritol, poliéter-poliol, poliéster-poliol y compuestos de la misma familia, con poliisocianatos como el 2,4-tolilen-diisocianato, 2,6-tolilen-diisocianato, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano y los compuestos de la misma familia; y las polisulfonas tales como los productos de reacción entre una sal de sodio de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y 4,4'-diclorodifenilsulfona; las resinas furano como el poli(furano); los plásticos de celulosa-éster como acetato de

ES 2 339 546 T3

celulosa, acetato-butirato de celulosa, propionato de celulosa y los polímeros de la misma familia; las siliconas como poli(dimetilsiloxano), poli(dimetilsiloxano-co-fenilmetilsiloxano) y los polímeros de la misma familia; y las mezclas de al menos dos de los polímeros precedentes.

5 Como otra matriz polimérica, se puede citar igualmente, por ejemplo la viscosa, la celulosa y el acetato de celulosa; las poliamida-imidas o las poliimidas; los látex tal como los látex acrílicos y de uretano.

La matriz polimérica de la invención puede ser igualmente del tipo de los polímeros utilizados en los adhesivos tales como, por ejemplo, los copolímeros de acetatos de vinilos-plastisol, los látex acrílicos, los látex uretánicos y los
10 PVC plastisol. La matriz polimérica es preferentemente una matriz termoplástica.

Preferentemente, los hilos, fibras y/o filamentos de la presente invención comprenden una matriz termoplástica compuesta por un polímero termoplástico elegido del grupo que comprende las poliamidas; los poliésteres tales como tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), tereftalato de politrimetileno (PTT); las poliolefinas
15 tal como polipropileno, polietileno; el cloruro de polivinilideno (PVC), sus copolímeros y mezclas.

Preferentemente, la matriz termoplástica comprende al menos una poliamida elegida del grupo que comprende: poliamida 6, poliamida 6.6, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 4, las poliamidas 4-6, 6-10, 6-12, 6-36, 12-12, sus copolímeros y mezclas, tal como una mezcla de poliamida 6 y 6.6. Igualmente, se pueden utilizar diferentes tipos de
20 poliamidas aromáticas.

Según una variante particular de la invención, la matriz termoplástica es un polímero que comprende cadenas macromoleculares estrella o H, y eventualmente cadenas macromoleculares lineales. Los polímeros que comprenden tales cadenas macromoleculares estrella o H se describen, por ejemplo, en los documentos FR 2743077, FR 2779730,
25 US 5959069, EP 0632703, EP 0682057 y EP 0832149.

La matriz termoplástica de la invención puede ser igualmente un polímero de tipo árbol estadístico, de preferencia una copoliamida que presenta una estructura de árbol estadístico. Estas copoliamidas con estructura de árbol estadístico, así como su procedimiento de obtención se describen especialmente en el documento WO 99/03909. La matriz
30 termoplástica de la invención puede ser igualmente una composición que comprenda un polímero termoplástico lineal y un polímero termoplástico estrella, H y/o árbol tal como se ha descrito anteriormente. La matriz termoplástica de la invención puede comprender igualmente una copoliamida hiperramificada del tipo de las descritas en el documento WO 00/68298. La matriz termoplástica de la invención puede comprender igualmente cualquier combinación de polímero termoplástico estrella, H, árbol, copoliamida hiperramificada, descrita anteriormente.

35 El sulfuro de cinc se puede presentar en forma de partículas. Las partículas de sulfuro de cinc pueden presentar un diámetro inferior o igual a 5 μm , preferentemente inferior o igual a 1 μm , más preferentemente comprendido entre 0,1 y 0,5 μm , particularmente un diámetro de aproximadamente 0,3 μm .

40 Preferentemente, los hilos, fibras y/o filamentos de la presente invención comprenden exclusivamente sulfuro de cinc como agente antibacteriano y antifúngico. No obstante, el sulfuro de cinc se puede utilizar asociado con al menos otro agente antimicrobiano tal como, por ejemplo, plata, óxido de plata, un halogenuro de plata, óxido de cobre (I), óxido de cobre (II), sulfuro de cobre, óxido de cinc y silicato de cinc, siendo el experto en la materia el que escoja la naturaleza y la proporción de agente antimicrobiano según la utilización, el modo de aplicación, la naturaleza de los
45 organismos nocivos, la naturaleza de las fibras, hilos, filamentos y/o artículos y del medio ambiente.

El sulfuro de cinc introducido en la matriz polimérica puede estar en forma de partículas que no estén revestidas ni encapsuladas. Sin embargo, estas partículas pueden estar igualmente revestidas y/o encapsuladas. Las partículas de sulfuro de cinc pueden estar revestidas y/o encapsuladas por al menos un compuesto mineral y/u orgánico. Se pueden
50 utilizar partículas de sulfuro de cinc que no comprendan revestimiento mineral.

Los hilos, fibras, filamentos y/o artículos de la presente invención pueden contener también otros aditivos cualesquiera que puedan ser utilizados, por ejemplo, cargas de refuerzo, ignífugantes, estabilizantes a los UV, al calor, pigmentos, agentes de matidez tal como dióxido de titanio.

55 La presente invención se refiere igualmente a un procedimiento de fabricación de hilos, fibras y/o filamentos con propiedades antibacterianas y antifúngicas que consiste en hilar una composición que comprenda una matriz polimérica, preferentemente termoplástica, y sulfuro de cinc.

60 La mezcla de sulfuro de cinc y matriz polimérica se puede efectuar de diferentes maneras bien conocidas por el experto en la materia. Las composiciones que comprenden una matriz polimérica y sulfuro de cinc según la invención se realizan preferentemente por introducción del sulfuro de cinc en el polímero fundido en un dispositivo de mezcladura dispuesto, por ejemplo, aguas arriba de un dispositivo de hilado. También se pueden realizar igualmente por introducción del sulfuro de cinc en una solución de polímero, por ejemplo aguas arriba de un dispositivo de hilado por
65 vía húmeda. Las composiciones se pueden realizar igualmente por introducción del sulfuro de cinc antes de la polimerización (con las materias primas) y/o en el transcurso de la polimerización de la matriz polimérica, preferentemente termoplástica. Se puede añadir a la matriz polimérica una composición concentrada (masterbatch) a base de matriz polimérica que contenga sulfuro de cinc.

ES 2 339 546 T3

Se puede utilizar especialmente el procedimiento siguiente que comprende al menos tres etapas:

- a) puesta en contacto de la matriz polimérica, eventualmente en estado fundido, con el sulfuro de cinc y/o una composición concentrada a base de matriz polimérica que contenga sulfuro de cinc; y
- b) hilado de la mezcla obtenida en la etapa a) de manera a obtener hilos, fibras y/o filamentos.

Las composiciones se pueden conformar en forma de hilos, fibras y/o filamentos directamente después de la polimerización, sin etapas intermedias de solidificación y nueva fusión. También se pueden conformar en forma de granulados, destinados a ser sometidos a una nueva fusión para la conformación definitiva ulterior, por ejemplo para la fabricación de artículos moldeados o para la fabricación de hilos, fibras o filamentos.

Se pueden utilizar todos los procedimientos de hilado en estado de fusión.

Para la fabricación de hilos de múltiples filamentos, se citan los procedimientos de hilado o de hilado-estirado o de hilado-estirado-texturización integrados o no, cualquiera que sea la velocidad de hilado. Se pueden producir hilos por hilado a alta velocidad, a una velocidad de hilado superior a 3500 m/min. Tales procedimientos se designan frecuentemente por los términos siguientes: POY hilo parcialmente orientado (partially oriented yarn), FOY hilo totalmente orientado (fully oriented yarn), FEI (hilado-estirado integrado).

Para la fabricación de fibras, los filamentos se pueden reunir, por ejemplo, en forma de mecha o de napa, directamente después del hilado o en reprise, estirar, texturizar o peinar y cortar. Las fibras obtenidas se pueden utilizar para la fabricación de velos no tejidos o de hilados de fibras. Las composiciones se pueden utilizar igualmente para la fabricación de borra.

Es igualmente posible producir hilos, fibras y/o filamentos bicompuestos de los que ciertas partes comprenden sulfuro de cinc.

Los hilos, fibras y/o filamentos de la invención pueden sufrir diversos tratamientos tales como, por ejemplo, el estirado en una etapa continua o en reprise, la deposición de grasa, el aceitado, el entrelazado, la texturización, el peinado, el estirado, el tratamiento térmico de fijación o de relajación, el molinaje, el retorcido y/o la tinción. Para la tinción, se citan en particular los procedimientos de tinción en baño o por chorros. Las tinturas preferidas son las tinturas ácidas, metalíferas o no metalíferas.

La presente invención se refiere también a un artículo con propiedades antibacterianas y antifúngicas obtenido al menos a partir de hilos, fibras y/o filamentos tal como los definidos precedentemente. Estos artículos pueden ser estofas o superficies textiles tales como superficies tejidas, tricotadas, no tejidas o alfombras. Efectivamente, los hilos, fibras, filamentos, artículos y/o artículos compuestos se pueden emplear en la fabricación de cualquier artículo susceptible de ser puesto en contacto con bacterias y/u hongos tales como, por ejemplo, moquetas, alfombras, revestimiento de muebles, revestimientos de superficies, canapés, cortinas, ropa de cama, colchones y almohadas, vestimenta y materiales textiles médicos.

Tales artículos se pueden obtener especialmente a partir de un solo tipo de hilos, fibras y/o filamentos; o, por el contrario, a partir de una mezcla de hilos, fibras y/o filamentos de diferentes tipos. El artículo comprende al menos en parte hilos, fibras y/o filamentos según la invención. Para un tipo dado de hilos, fibras, filamentos, por ejemplo hilos, fibras, filamentos que no contienen sulfuro de cinc, en los artículos de la invención se pueden utilizar hilos, fibras o filamentos de diferentes naturalezas. La presente invención se refiere igualmente a artículos compuestos con propiedades antibacterianas y/o antifúngicas que comprenden al menos un artículo según la invención. Los artículos compuestos son artículos de varios componentes. Estos componentes pueden ser por ejemplo fibras cortas, soportes, artículos obtenidos a partir de hilos, fibras, filamentos tales como artículos no tejidos. En el marco de la invención, al menos uno de los componentes del artículo textil compuesto comprende sulfuro de cinc.

La presente invención se refiere también a artículos obtenidos por conformación de una composición a base de una matriz polimérica que comprende al menos sulfuro de cinc. Estos artículos se pueden obtener especialmente por un procedimiento elegido del grupo que comprende un procedimiento de extrusión tal como la extrusión de láminas y películas, de moldeo tal como el moldeo por compresión, y de inyección tal como el moldeo por inyección. Así, se pueden obtener películas por los procedimientos mencionados anteriormente utilizando una hilera plana. Preferentemente, la matriz termoplástica está compuesta por poliamida, poliéster o poliolefina. Las películas obtenidas pueden sufrir una o diferentes etapas de tratamiento, tales como un estirado unidimensional o bidimensional, un tratamiento térmico de estabilización, un tratamiento antiestático o un engrasado.

Ejemplo 1

Preparación de las muestras

Una poliamida 66 estándar que tiene una viscosidad relativa de 2,6 (medida a 1 g/100 mL en ácido sulfúrico al 96% a 25°C) se seca de una manera convencional para obtener una humedad residual de 0,09%. A continuación,

ES 2 339 546 T3

se reduce a polvo y se mezcla con 2% de polvo de ZnS (Sachtolith HD-S de Sachtleben - Alemania). La mezcla resultante se funde en una extrusora y se hila en una hilera que posee 10 orificios de hilera, creando así 10 filamentos que se refrigeran por soplado de aire (20°C, humedad relativa 66%). Los filamentos se reúnen después y se aceitan con una emulsión estándar al 8,6%, después se rebobinan sobre un carrete a razón de 4200 m/min. El hilo resultante parcialmente orientado (POY), que tiene un título global de 42 dtex, es tricotado por una máquina convencional para obtener un artículo (un calcetín). Este artículo se somete después a un ciclo de tinción en las condiciones siguientes:

- desengrasado a 60°C durante 20 min con 1 g/L de un detergente aniónico (invatex CRA de CIBA) y 1 g/L de carbonato de sodio.
- tinción en baño abierto (volumen 7 L), calentando 1,6°C/min, después manteniendo 45 min a 98°C. La receta contiene 1% de Nylosan Bleu NBLN (Clariant), 1% de Sandogen NH (igualador de Clariant), 1 g/L de Sandacid VA (donante de ácido de Clariant) y 0,5 g/L de acetato de sodio.

Como muestra testigo para los ensayos antibacterianos y antifúngicos se ha fabricado igualmente y en las mismas condiciones un artículo obtenido sin adición de ZnS.

Ejemplo 2

Ensayo antibacteriano

La actividad antimicrobiana se mide según la norma JIS L 1902: 1998, siguiendo el método operativo particular en el Laboratorio de Higiene y de Biotecnología del Hohenstein Institut (Alemania):

- Se utilizan las bacterias *Staphylococcus aureus* ATCC 6538P y *Klebsiella pneumoniae* DSM 789, inicialmente mantenidas en estado seco y congelado. Los cultivos se inoculan sobre una base nutritiva (LAB8, LabM), y se incuban a 37°C durante 48 horas. A continuación, las bacterias se transfieren a matraces Erlenmeyer de 250 ml, sobre una base nutritiva (LAB14, LabM) y se incuban a 37°C durante 18 horas. El cultivo se diluye a 1/200 con una solución salina isotónica (NaCl 0,85% en peso + 0,05% Tween 80), de forma que la suspensión contenga aproximadamente 10^5 bacterias por ml.
- Los ensayos se efectúan sobre superficies tricotadas de 18 mm por 18 mm. Se utilizan tantas superficies como sean necesarias para absorber exactamente 0,2 ml de suspensión.

Las muestras ensayadas son una muestra testigo y una muestra según la invención.

Las superficies tricotadas se colocan en botellas de 30 ml. Se preparan seis botellas que comprenden muestras testigo y tres botellas para la muestra según la invención, que se ha de ensayar. Las botellas se recubren con una película y se esterilizan a 121°C durante 15 minutos.

Las bacterias se inoculan en las muestras contenidas en las botellas con los 0,2 ml de la suspensión de bacterias, teniendo cuidado de no poner en contacto la suspensión con las paredes de la botella. Inmediatamente después de la inoculación, se añaden 20 ml de una solución isotónica de Tween 80 (0,2% en peso) a tres de las botellas que contienen la muestra testigo, se cierran con ayuda de un tapón estéril, y se agitan durante 30 segundos. Se recuenta a continuación el número de bacterias.

Las demás botellas se colocan en una desecadora y se dejan incubar las bacterias durante 18 horas a 37°C. Después de la incubación se cuenta el número de bacterias, de la misma manera que el número de bacterias en el tiempo cero. En particular, se determinan las cantidades siguientes:

A = número medio de bacterias activas inmediatamente después de la inoculación sobre la muestra testigo

B = número medio de bacterias activas después de 18 horas de incubación sobre la muestra testigo

C = número medio de bacterias activas después de 18 horas de incubación sobre la muestra según la invención (con ZnS)

F = factor de crecimiento = $\text{Log}(B) - \text{Log}(A)$. El ensayo se considera válido si $F > 0 \pm 0,5$

S = actividad específica = $\text{Log}(B) - \text{Log}(C)$

Cfu (colony forming unit): unidad que forma una colonia

ES 2 339 546 T3

Los resultados se resumen en las tablas 1 y 2, para las bacterias Gram + y Gram -.

TABLA 1

Staphylococcus aureus (Gram +): cepa ATCC 6538P

	Muestra 1 (cfu)	Muestra 2 (cfu)	Muestra 3 (cfu)	Media (cfu)	Media (Log cfu)	
Testigo 0 h	$4,50 \times 10^5$	$3,60 \times 10^5$	$4,50 \times 10^5$	$4,20 \times 10^5$	5,62	
Testigo 18 h	$4,64 \times 10^5$	$8,39 \times 10^5$	$8,70 \times 10^5$	$7,25 \times 10^5$	5,86	F = 0,24
Ensayo 18 h	<20	$4,07 \times 10^2$	<20	$1,36 \times 10^2$	2,13	S = 3,87

TABLA 2

Klebsiella pneumoniae (Gram -): cepa DSM 789

	Muestra 1 (cfu)	Muestra 2 (cfu)	Muestra 3 (cfu)	Media (cfu)	Media (Log cfu)	
Testigo 0 h	$2,15 \times 10^5$	$6,70 \times 10^5$	$7,40 \times 10^5$	$5,42 \times 10^5$	5,73	
Testigo 18 h	$3,58 \times 10^7$	$4,00 \times 10^7$	$4,28 \times 10^7$	$3,95 \times 10^7$	7,60	F = 1,86
Ensayo 18 h	$2,28 \times 10^7$	$2,71 \times 10^7$	$2,76 \times 10^7$	$2,58 \times 10^7$	7,41	S = 0,18

Así, se pone de manifiesto que los artículos obtenidos a partir de hilos que contienen ZnS presentan una fuerte actividad antibacteriana sobre las bacterias Gram+ y Gram-.

Ejemplo 3

Permanencia de la actividad antibacteriana después de los lavados

Las dos muestras (testigo y según la invención) preparadas precedentemente se lavan 30 veces según la norma EN 26330 - protocolo 5A: la temperatura de lavado es 40°C, el detergente utilizado es sin "blanqueador óptico" y la máquina utilizada es una máquina doméstica estándar. Las muestras se secan a la temperatura ambiente.

A continuación se mide de nuevo la actividad antibacteriana según la misma metodología que anteriormente. Los resultados se recopilan en las tablas 3 y 4.

TABLA 3

Staphylococcus aureus (Gram +): cepa ATCC 6538P

	Muestra 1 (cfu)	Muestra 2 (cfu)	Muestra 3 (cfu)	Media (cfu)	Media (Log cfu)	
Testigo 0 h	$3,40 \times 10^5$	$3,10 \times 10^5$	$3,80 \times 10^5$	$3,43 \times 10^5$	5,54	
Testigo 18 h	$8,10 \times 10^2$	<20	<20	$2,71 \times 10^2$	2,43	F = -3,1
Ensayo 18 h	<20	<20	<20	<20	0,01	F = 2,42

ES 2 339 546 T3

TABLA 4

Klebsiella pneumoniae (Gram -): cepa DSM 789

	Muestra 1 (cfu)	Muestra 2 (cfu)	Muestra 3 (cfu)	Media (cfu)	Media (Log cfu)	
Testigo 0 h	-	-	-	-	-	
Testigo 18 h	$3,00 \times 10^6$	$2,70 \times 10^7$	$2,30 \times 10^7$	$1,77 \times 10^7$	7,25	-
Ensayo 18 h	$1,10 \times 10^6$	$1,10 \times 10^6$	$2,30 \times 10^6$	$1,50 \times 10^6$	6,18	S = 1,07

Así, se pone de manifiesto que los artículos obtenidos a partir de hilos que contienen ZnS presentan una fuerte actividad antibacteriana sobre las bacterias Gram+ y Gram-, incluso después de 30 lavados.

Ejemplo 4

Ensayo antifúngico

La evaluación de la actividad antifúngica (antimicótica) se mide según la norma ASTM E 2149-01 (shake flask test), siguiendo el modo operativo adaptado por el Laboratorio de Higiene y de Biotecnología del Hohenstein Institut (Alemania) para los hongos. 1 g de producto a ensayar se pone en contacto con 70 ml de una solución de sales minerales y 5 ml de una suspensión de *Aspergillus niger* de $1-3 \cdot 10^5$ CFU/ml en un Erlenmeyer de 250 ml. La solución de sales minerales ha sido preparada previamente con la composición exacta siguiente:

NaNO ₃	2,0 g
KH ₂ PO ₄	0,7 g
K ₂ HPO ₄	0,3 g
KCl	0,5 g
MgSO ₄ x 7 H ₂ O	0,5 g
FeSO ₄ x 7 H ₂ O	0,01g
H ₂ O	1000 ml
TWEEN 80	0,1g

De manera similar se prepara un Erlenmeyer con 1 g de muestra testigo. Los Erlenmeyer se agitan a razón de 300 movimientos por minuto a temperatura ambiente. Un recuento de hongos se efectúa después de 0 y 3 días de incubación.

Una tasa de reducción R se define de la manera siguiente:

$$R = 100 \times (B-A)/B$$

A = cfu por mililitro para el Erlenmeyer que contiene la muestra después de 3 días de contacto.

B = cfu por mililitro para el Erlenmeyer antes del contacto con la muestra (tiempo 0)

ES 2 339 546 T3

Los resultados se indican en la tabla 5:

TABLA 5

Aspergillus niger "von Thieghem": cepa ATCC 6275 (DSM 1957)

	Tiempo 0 (cfu/ml)	Tiempo 3 (cfu/ml)	R
Testigo	$> 1,00 \times 10^6$	$1,90 \times 10^6$	R = - 90% (aumento)
Ensayo	$8,00 \times 10^5$	$1,00 \times 10^4$	R= 99% (reducción)

Así, se pone de manifiesto que los artículos obtenidos a partir de hilos que comprenden ZnS presentan una fuerte actividad antifúngica.

Ejemplo 5

Preparación de bobinas de hilo y caracterización

El índice de amarillo y la degradación de la matriz de poliamida se han comparado con hilos que comprenden ZnS e hilos que comprenden ZnO.

La poliamida 66 (PA66) empleada es una poliamida que no contiene dióxido de titanio, de viscosidad relativa 2,5 (medida a una concentración de 1 g/100 g/L en ácido sulfúrico al 96%, a 25°C).

La incorporación de ZnS o de ZnO en el PA66 se efectúa por mezcladura. La mezcla se seca durante 20h a 100°C en vacío de aproximadamente 50 mbar, después se introduce en un dispositivo de extrusión de doble husillo que asegura la mezcladura en fase fundida. La tasa de incorporación de ZnS o de ZnO, indicada en la tabla siguiente, se calcula en relación al peso total de la composición. A continuación, se procede al hilado de la mezcla fundida con una temperatura adecuada a la cabeza de la hilera que permita la obtención de un hilo (las temperaturas de los hilados se indican en la tabla siguiente), y una velocidad en el primer punto de llamada de 4200 m/min, de manera a obtener un hilo continuo de múltiples filamentos de 42 dtex para 10 filamentos. El filamento múltiple o hilo está constituido por 10 hebras (la hilera está constituida por 10 orificios de 0,38 mm) y el diámetro de una hebra es aproximadamente 20 μ m.

Los hilos obtenidos fueron caracterizados por medición de la masa molecular de la matriz de poliamida por GPC (cromatografía por penetración de gel) en diclorometano después de la derivatización con anhídrido trifluoroacético, en relación con soluciones patrón de poliestireno (PS). La técnica de detección utilizada es la refractometría. La masa molecular de la matriz se estima como el máximo del pico refractométrico.

Los hilos se han caracterizado igualmente por una medición del índice de amarillo según la norma YI DIN 6167 (fuente de iluminación D65).

Los resultados se indican en la tabla 6:

TABLA 6

Composición	Temperatura de hilado (°C)	Índice de amarillo	GPC (g/mol equiv. PS)
PA 66 testigo	283	8,7	65 000

ES 2 339 546 T3

PA 66+ 0,24% ZnS	283	9,4	65 000
PA66 + 0,5%ZnS	283	9,2	67 000
PA 66+ 0,2% ZnS	280	13,5	56 000
PA 66+ 0,5% ZnS	271	14,8	52 000

Así, el ZnS presenta en los hilos capacidades mucho más interesantes que el ZnO en materia de resistencia al amarillamiento y de conservación de la matriz de poliamida. Por consiguiente, para la obtención de hilos el ZnS es mucho más apto para ser introducido en las matrices en relación con el ZnO conocido por sus propiedades antimicrobianas.

Ejemplo 6

Ensayo antifúngico en comparación con polvo de ZnS

El hongo utilizado es el *Eurotium amstelodami* (cepa CBS 11248). Se cultiva en un medio con 20 g/l de extracto de malta, 200 g/l de sacarosa y 15 g/l de agar. Las muestras ensayadas comprenden los siguientes productos de base:

- un polvo de poliamida 6 de viscosidad relativa 2,6 (medida a 1 g/100 mL en ácido sulfúrico al 96%, a 25°C), molido a una granulometría inferior a 500 μm ;
- un masterbatch al 40% en peso de ZnS en poliamida 6 (referencia Sachtolen PA ZS 40 de Sachtleben, que comprende Sachtolith HD-S de Sachtleben) molido a una granulometría inferior a 500 μm ; y
- un polvo de ZnS (Sachtolith HD-S de Sachtleben).

Se han fabricado 4 medios de cultivo diferentes:

- medio 1: 20 g/l de extracto de malta, 200 g/l de sacarosa t 15 g/l de agar;
- medio 2: medio 1 que contiene 7,5% en peso de polvo de PA 6;
- medio 3: medio 1 que contiene 12,5% en peso de polvo de masterbach al 40%; o bien 5% en equivalente de ZnS y 7,5% en equivalente de PA 6; y
- medio 4: medio 1 que contiene una mezcla de polvos: 5% en peso de polvo de ZnS y 7,5% en peso de polvo de PA 6 (la poliamida no contiene ZnS).

Estos cuatro medios se esterilizaron antes de ser vertidos en cápsulas de Petri de 85 mm de diámetro.

Esporas de *E. amstellodami* fueron colectadas sobre un cultivo de 3 semanas, suspendidas en un medio que contiene 1/1000 de peptona y 1/1000 de Tween 80, después se diluyeron hasta obtener 10^6 esporas/ml.

En el centro de cada medio a ensayar se depositaron 30 μl de suspensión. Se hicieron 3 réplicas para cada medio.

Las cápsulas de Petri se incubaron a continuación a 25°C bajo una luz blanca constante.

ES 2 339 546 T3

A los 12 y 16 días de incubación se midió el diámetro de la colonia sobre cada uno de los medios. Los resultados de los valores medios de tres réplicas se indican en la tabla siguiente:

TABLA 7

Número de días de incubación	Diámetro de la colonia (mm)			
	Medio 1	Medio 2	Medio 3	Medio 4
0	1	1	1	1
12	78	80	55	61
16	85	85	60	69

La variabilidad entre las diferentes réplicas es más o menos 1 mm.

Así, se pone de manifiesto que el ZnS contenido en el PA6 provoca una fuerte disminución del crecimiento de los hongos.

Ejemplo 7

Ensayo antibacteriano en comparación con polvo de ZnS

Las muestras ensayadas comprenden los siguientes productos de base:

- un polvo de poliamida 6 (denominado a continuación polvo A) de viscosidad relativa 2,6 (medida a 1g/100 mL en ácido sulfúrico al 96%, a 25°C); y
- un polvo de ZnS (Sachtolith HD-S de Sachtleben).

La actividad antibacteriana se mide según la misma metodología que en el ejemplo 2, excepto el hecho de que el polvo se pone en contacto con la suspensión bacteriana.

- Testigo: (A) extr

Polvo obtenido por extrusión del polvo A. La extrusión transcurre como sigue: el polvo se seca durante 16 horas a 80°C en vacío de 50 mbar aproximadamente, después se introduce en un dispositivo de extrusión de doble husillo. Las características de funcionamiento de la extrusora de doble husillo son las siguientes: temperatura de la fusión: 240°C aproximadamente; tiempo de permanencia en estado fundido: 3 minutos. El tronco obtenido a la salida del dispositivo de extrusión se sumerge en agua a aproximadamente 20°C, después se fragmenta y muele después de ser refrigerado con nieve carbónica en un molino de ultracentrifugación Retsch ZM 1000. La granulometría del polvo obtenido es inferior a 500 µm.

- Ensayo 1: (A+ZnS)extr.

Polvo obtenido por mezcladura de 2% en peso de ZnS en forma de polvo con polvo A y extrusión de la mezcla de polvos como se indicó anteriormente. Así, el polvo obtenido contiene gránulos de poliamida 6 que comprende ZnS.

- Ensayo 2: (A)extr.+ ZnS

Polvo obtenido por mezcladura de 2% en peso de ZnS en forma de polvo, con el polvo del testigo (A) extr. Así, el polvo obtenido contiene gránulos de poliamida 6 y ZnS.

ES 2 339 546 T3

Los resultados se recopilan en la tabla siguiente:

TABLA 8

Staphylococcus aureus (Gram +): cepa ATCC 6538P

	Muestra 1 (cfu)	Muestra 2 (cfu)	Muestra 3 (cfu)	Media (cfu)	Media (Log cfu)	
Testigo 0 h	1,20 x10 ⁶	1,20 x10 ⁵	1,50 10 ⁵	1,3 x10 ⁵	5,11	
Testigo 18 h	2,90 x10 ⁵	2,70 x 10 ⁵	3,00 x10 ⁵	2,87 x10 ⁵	5.46	
Ensayo 1 18 h	1,50 X10 ⁴	2,50 X10 ⁴	3,70x10 ⁴	2,57 X10 ⁴	4,41	S = 1,05
Ensayo 2 18 h	3,10 x10 ⁵	6,30 x10 ⁵	5,60 x10 ⁵	5,00 x10 ⁵	5,70	S = -0,24

Este ensayo muestra, de forma sorprendente, que la actividad antibacteriana del ZnS se obtiene cuando el ZnS se ha mezclado en el seno de la matriz polimérica.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de sulfuro de cinc en una matriz polimérica para la fabricación de hilos, fibras, filamentos y/o artículos con propiedades antibacterianas y antifúngicas.

2. Utilización según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la proporción en peso de sulfuro de cinc en relación al peso total de la composición destinada a formar hilos, fibras o filamentos está comprendida entre 0,01 y 10%.

3. Utilización según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada** porque la proporción en peso de sulfuro de cinc en relación al peso total de la composición destinada a formar hilos, fibras o filamentos está comprendida entre 0,2 y 5%.

4. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque la matriz polimérica es una matriz termoplástica.

5. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque la matriz termoplástica comprende al menos un polímero termoplástico elegido del grupo que comprende poliamidas, poliésteres tales como PET, PBT, PTT; poliolefinas tales como polipropileno, polietileno; PVC; sus copolímeros y sus mezclas.

6. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque la matriz termoplástica comprende al menos una poliamida elegida del grupo que comprende: poliamida 6, poliamida 6.6, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 4, las poliamidas 4-6, 6-10, 6-12, 6-36, 12-12; sus copolímeros y sus mezclas.

7. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque el sulfuro de cinc está en forma de partículas revestidas y/o encapsuladas por al menos un compuesto mineral y/u orgánico.

8. Utilización según una de las reivindicaciones 1 o 4 a 7, **caracterizada** porque el artículo es un artículo compuesto que comprende al menos hilos, fibras o filamentos tales como los descritos en una de las reivindicaciones 1 a 7.

9. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** porque los hilos, fibras o filamentos se fabrican por hilado de una composición que comprende una matriz polimérica y sulfuro de cinc.

10. Utilización según la reivindicación 9, **caracterizada** porque el procedimiento de fabricación comprende al menos las etapas siguientes:

- a) puesta en contacto de la matriz polimérica, eventualmente en estado fundido, con el sulfuro de cinc y/o una composición concentrada a base de matriz polimérica que contiene sulfuro de cinc; e
- b) hilado de la mezcla obtenida en la etapa a) de manera a obtener hilos, fibras y/o filamentos.