

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 952 015**

21 Número de solicitud: 202230231

51 Int. Cl.:

D01F 1/10 (2006.01)

D01F 2/06 (2006.01)

D06M 11/11 (2006.01)

C08L 1/24 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

18.03.2022

43 Fecha de publicación de la solicitud:

26.10.2023

Fecha de concesión:

28.02.2024

45 Fecha de publicación de la concesión:

06.03.2024

73 Titular/es:

**ANCOR TECNOLÓGICA CANARIA, S.L. (100.0%)
C/ Practicante Ignacio Rodríguez (pq. cie), s/n
35017 Las Palmas de Gran Canaria (Las Palmas) ES**

72 Inventor/es:

BELTRÁN AZNAR, Noelia

74 Agente/Representante:

DE LA FUENTE FERNÁNDEZ, Dionisio

54 Título: **TRATAMIENTO BIOCIDA Y FOTOLUMINISCENTE DE LA FIBRA DE VISCOSA INMEDIATAMENTE DESPUÉS DEL AÑADIDO DE DISULFURO DE CARBONO EN EL PROCESO DE CONVERSIÓN DE LA CELULOSA EN VISCOSA (XANTACIÓN)**

57 Resumen:

La presente invención revela un tratamiento biocida y foto luminiscente de la fibra de viscosa inmediatamente después del añadido de disulfuro de carbono en el proceso de conversión de la celulosa en viscosa (xantación) que incorpora una composición biocida y un aditivo que permite la identificación de su presencia por medio de un efecto luminiscente, donde la composición biocida se añade en una cantidad entre el 0.1 y 5% del peso del material y comprende: vidrio de fosfato con plata entre 3 a 5%; silicona en un 1 y 3.5 %; hidrocarburos alifáticos ente 0.1 y 0.30%; y agua en 90 y 95%, y el aditivo luminiscente se añade en una cantidad entre el 0.1 y 5% del peso del material y comprende entre 20 y 40% de sílica gel; alúmina gel en una proporción entre 10 y 30%; fluoruro de calcio entre 30 y 50%; fluoruro de erbio (III) entre 0.5 y 3%; fluoruro de iterbio (III) entre 5 y 15%; fluoruro de tulio (III) en un máximo de 5%; y fluoruro de europio (III) en un máximo de 1%, con respecto al peso total del aditivo luminiscente.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 952 015 B2

DESCRIPCIÓN

TRATAMIENTO BIOCIDA Y FOTOLUMINISCENTE DE LA FIBRA DE VISCOSA INMEDIATAMENTE DESPUÉS DEL AÑADIDO DE DISULFURO DE CARBONO EN EL PROCESO DE CONVERSIÓN DE LA CELULOSA EN VISCOSA (XANTACIÓN)

5 **OBJETO DE LA INVENCION**

La presente invención revela un tratamiento biocida para la fibra de viscosa con una composición biocida a base de iones plata que permite la protección antimicrobiana aplicada inmediatamente después del añadido de disulfuro de carbono en el proceso de conversión de la celulosa en viscosa (xantación), además se añade un aditivo luminiscente que permite garantizar que la fibra ha sido tratada previamente con dicho producto biocida, permitiendo dar confianza al usuario y asegurar que el producto está presente.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 El rayón o viscosa es una fibra de celulosa previamente solubilizada y posteriormente regenerada. Es una fibra muy versátil y tiene las mismas propiedades en cuanto a comodidad de uso que otras fibras naturales, pudiendo imitar el tacto de la seda, la lana, el algodón o el lino. Las fibras pueden teñirse fácilmente de otros colores. Los tejidos de rayón son suaves, ligeros, frescos, cómodos y muy absorbentes, pero no aíslan el cuerpo, permitiendo la transpiración. Por ello son ideales para climas calurosos y húmedos. El rayón se usa mayoritariamente en la confección textil (blusas, vestidos, chaquetas, lencería, forros, trajes, corbatas...), en decoración (colchas, mantas, tapicería, fundas...), en industria (material quirúrgico, productos no tejidos, armazón de neumáticos, etc.) y otros usos (productos para la higiene femenina).

En la producción de viscosa una tela de pulpa de celulosa en movimiento continuo se trata con licor cáustico para formar celulosa alcalina, la tela de celulosa alcalina así tratada se pasa a una cámara sellada y se impregna uniformemente con sulfuro de carbono para formar xantato de celulosa, el xantato de celulosa se descarga de la cámara sellada para convertirlo en viscosa. La tela puede ser una sola tela o varias telas superpuestas de pulpa de celulosa seca que, después del tratamiento con licor cáustico para formar celulosa alcalina, se tratan con bisulfuro de carbono gaseoso o líquido.

35

Con el fin de mantener la fibra de viscosa libre de microorganismos hongos, virus o similares, las fibras se impregnan con productos biocidas, tal y como se describe en la solicitud de patente WO/1998/017165, que revela un material esponjoso a base de celulosa que se impregna con un biocida para eliminar los microorganismos presentes en el material, esto se logra mediante una tela de esponja a base de celulosa regenerada, que está provista de un refuerzo interno y se caracteriza porque el refuerzo interno consiste en fibras de viscosa con una longitud de fibra cortada de 5 a 50 mm y es caracterizado porque este refuerzo interior consiste en fibras de viscosa impregnada con un biocida. Las sales de amonio actuando como biocidas, especialmente los cloruros de benzalconio, pierden su eficacia en presencia de fibras de algodón, por lo que la invención incorpora un agente biocida que puede ser un derivado de isotiazolona, bencisotiazolona o bencimidazol, una sal de amonio cuaternario. La impregnación biocida también se puede realizar mediante tratamiento con glicerol o 1,2-propanodiol (propilenglicol). Para que sean efectivos, tienen que estar presentes en la tela de esponja en una cantidad que sea suficiente para reducir la actividad del agua. Muchos de los compuestos mencionados son activos no solo contra hongos y bacterias, sino también contra levaduras, algas y otros microorganismos.

Sin embargo, las fibras de viscosa impregnadas con biocidas de esta forma no mantiene la protección por mucho tiempo, por lo que es necesario en una etapa del proceso, después de la xantación, incorporar un producto biocida que permita conseguir un producto final que se mantenga más tiempo libre de hongos, bacterias, levaduras, algas y otros microorganismos.

En el proceso para producir solución de xantato de celulosa, se mezcla y se agitan fibras de celulosa con solución acuosa de soda cáustica en cantidad suficiente para producir una suspensión de fibras sustancialmente desprovista de grumos o agregados de fibra en dicha solución de soda cáustica, luego se mezcla la suspensión resultante de fibras en solución de sosa cáustica con bisulfuro de carbono en presencia de un agente emulsionante que actúa para inducir en la etapa inicial de la mezcla. La emulsificación del bisulfuro de carbono en la solución de sosa cáustica debe presentar un tamaño de partícula microscópicamente fino para así promover la xantación de las fibras de celulosa y la disolución del xantato de celulosa en la solución de sosa cáustica.

La presente invención muestra una variación en la etapa de fabricación de la fibra viscosa o rayón, inmediatamente después del añadido de disulfuro de carbono en el proceso de conversión de la celulosa en viscosa (xantación), donde se incorpora un producto biocida con

una fuente de iones plata y un aditivo luminiscente que permite mantener la fibra resultante protegida contra diferentes microorganismos, hongos, levaduras, bacterias, virus por un tiempo mucho mayor que los procedimientos convencionales y un aditivo luminiscente que permite garantizar que la fibra mantiene la protección

5

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

La presente invención revela un método de protección antimicrobiana mediante la incorporación en el proceso de xantación de un producto biocida a base de una fuente controlada de iones Ag⁺ que permite una protección por más tiempo que los biocidas convencionales utilizados en los procedimientos convencionales de impregnación. Además, la composición biocida incorpora en el proceso un aditivo luminiscente que permite demostrar que la pieza ha sido tratada y se encuentra libre de microbios, patógenos, virus, etc. El producto biocida dotaría a la fibra final de viscosa o rayón de una capacidad de protección frente al crecimiento microbiano que se prolongaría durante, al menos, 200 lavados en prendas confeccionadas a partir de fibra de rayón tratada mediante este proceso.

El proceso de fabricación de viscosa o rayón presenta las siguientes etapas:

- 1) la digestión de la celulosa,
- 2) la xantación,
- 20 3) la neutralización, disolución y licuado,
- 4) el hilado.

La presente invención modifica la etapa de neutralización disolución y licuado, mediante el añadido de un producto biocida con un aditivo luminiscente, donde el biocida consiste en una dispersión acuosa que permitirá que sea adsorbido químicamente sobre la viscosa en dispersión tras el pre-cortado que se verifica inmediatamente después del proceso de xantación y cuando se haya eliminado la mayor parte del sulfuro de carbono excedente de la xantación. El proceso se debe realizar en agitación constante.

La celulosa proveniente de fibras de algodón se trata con hidróxido de sodio, y luego se la mezcla con disulfuro de carbono para formar xantato de celulosa, el cual se disuelve luego en más hidróxido de sodio. La viscosa resultante se extruye en un baño ácido o bien a través de

30

un pequeño orificio para fabricar rayón (al que a veces se lo llama también viscosa). El ácido vuelve a convertir la viscosa en celulosa.

El producto biocida de la invención al ser añadido en la etapa inmediata después de la xantación permite que los iones plata Ag^+ provenientes de una fuente de vidrio de fosfato con plata se asocien con los iones S^- libres de la celulosa coordinada con disulfuro de carbono CS_2 antes de formarse la viscosa, en una competencia con el sodio iónico en solución, es necesario que no exista un exceso de disulfuro de carbono, debido a que en el equilibrio interfiere con la coordinación de los iones plata presentes en el medio que se asocian con la celulosa coordinada con el disulfuro, además no debe existir un exceso de hidróxido de sodio en el medio, por lo que la etapa debe ser controlada cuantitativamente. Esto permite que se forme un componente estable que mantiene la presencia de iones Ag^+ asociados al producto formado por celulosa coordinada con el sulfuro, activando la protección antimicrobiana en el producto resultante.

Para proporcionar protección antimicrobiana a las fibras de viscosa durante, al menos, 200 lavados la concentración del biocida debe ser del orden del 0,1 al 5% en peso sobre el material de viscosa tratado.

La composición de biocida comprende; vidrio de fosfato con plata entre 3 a 5%; silicona en un 1 y 3.5 %; hidrocarburos alifáticos ente 0.1 y 0.30%; y agua en 90 y 95%. Esta composición se añade en el proceso en una cantidad entre el 0.1 y 5% del peso de la viscosa tratada. La composición biocida proporciona iones de plata en cantidad suficiente como para mantener el efecto biocida de los iones $\text{Ag} (+)$ durante toda la vida útil del material. Es importante la eliminación del exceso de sulfuro de carbono debido a la posible aparición de reacciones químicas indeseadas de formación de sulfuro de plata que contaminaría las fibras, además controlar la cantidad de hidróxido añadido en el propio proceso de fabricación del rayón. El tiempo total de contacto entre el biocida y la viscosa debería ser no inferior a 5 minutos y, preferentemente, de entre 5 y 10 minutos.

Además, también se incorpora un aditivo luminiscente que permite señalar que la fibra de viscosa o rayón ha sido tratada previamente con la composición biocida. La incorporación en la composición biocida de un aditivo luminiscente formado por óxidos metálicos (vidrio de aluminosilicatos conteniendo iones de tierras raras a modo de dopantes) permite que un recubrimiento de dicha composición pueda ser detectado e identificado por medio de luz infrarroja que induce una luminiscencia (luz verde) fácilmente detectable. Este aditivo

luminoso presenta un patrón de la luz emitida que permite codificar infalsificablemente el compuesto, lo que les otorga una diferenciación con respecto a otros productos similares en el mercado.

- 5 El aditivo luminiscente que actúa como marcador permitiendo la identificación de la composición biocida se añade en una cantidad entre el 0.1 y 5% del peso del material y se encuentra compuesto por entre 20 y 40 % de sílica gel en combinación con alúmina gel en una proporción entre 10 y 30% y fluoruro de calcio entre 30 y 50% en peso. A esta mezcla se añade materiales dopados con iones luminiscentes de “tierras raras”, como son fluoruro de
- 10 Erbio (III) entre 0.5 y 3%; fluoruro de iterbio (III) entre 5 y 15%; fluoruro de tulio (III) en un máximo de 5 %; y fluoruro de europio (III) en un máximo de 1%. Todos estos porcentajes se encuentran referidos con respecto al peso total del aditivo luminiscente.

La sílica gel se utiliza como recubrimiento de luz fría, esto es que no implican producción de calor, siendo particularmente útil en los principales fenómenos físicos que permiten producir luz de esas características como la fosforescencia y la fluorescencia. Además, se usa como revestimiento aislante formando una fina capa sobre la superficie de aplicación similar a un plastificado, permitiendo proteger y preservar una superficie de la acción del agua, de arañazos u otros daños por abrasión. La Alúmina actúa como adsorbente selectivo

20 permitiendo ajustar a la baja el nivel de fluoruro en la mezcla.

El fluoruro de calcio dopado con iones luminiscentes de “tierras raras, aumenta significativamente su fluorescencia con amplia emisión que aparece dentro del rango de los blancos aceptables. El fluoruro de erbio aumenta la transmisión de luz infrarroja y de los materiales luminiscentes restantes en la composición marcadora. Las fibras de vidrio de sílice dopadas con erbio son el elemento activo para amplificar el efecto luminiscente, además aumenta su homogenización por la presencia de la alúmina. El fluoruro de iterbio aumenta también la amplificación del material como marcador luminiscente y el fluoruro de tulio (III) se utiliza para mejorar la emisión de infrarrojos y para mejorar la fluorescencia de conversión

30 ascendente ultravioleta y visible en vidrios fluorados. La fluorescencia de europio se utiliza para mejorar el efecto del aditivo marcador.

El aditivo luminiscente que actúa como marcador de identificación de la composición biocida se aplica entre el 0.1 y 5% del peso del material tratado en el proceso de curtido.

Este aditivo luminiscente, visible en el IR, está formulado para integrarse en las formulaciones de los materiales tratados y actuar como marcador, cuando es irradiado por luz IR, en el rango de los 900 a 990 nanómetros.

5 En los diferentes ensayos se ha determinado que el aditivo luminiscente del producto presenta emisión solo bajo luz invisible infrarroja con un brillo de elevada intensidad, debido a la falta de ruido de fondo por la nula auto fluorescencia del sustrato textil o de la superficie donde ha sido aplicado. Adicionalmente, los “ratios” de intensidad de luminiscencia entre las diferentes bandas de emisión visible (azul, verde y rojas) observadas tras la conversión de la luz de
10 lectura invisible infrarroja, se pueden sintonizar a demanda (modificando nivel de concentración y tipo de iones de “tierras raras” dopantes). Es decir, codificar la luz emitida mediante un código infalsificable, al ser diseñado y sintetizado a demanda en origen, proporcionando una novedosa y disruptiva prueba de concepto para patrones de seguridad con cifrado de luz.

15

Las pruebas aplicadas en los resultados obtenidos en el proceso son:

UNE-EN ISO 20743:2013 Determinación de actividad anti bacterial en productos textiles

20 UNE-EN ISO 18184:2019 Determinación de actividad anti bacterial en productos textiles

ASTM E2149-20: Método de prueba estándar para la determinación de la actividad de agentes antimicrobianos inmovilizados en condiciones de contacto dinámica.

25 -UNE-EN ISO 18184- Métodos de prueba para la determinación de la actividad antiviral de los productos contra virus específicos.

La composición resultante fue analizada en base a la actividad bactericida comparando un rango de concentraciones del producto para valorar la eficacia del producto frente a una
30 bacteria. Este rango de concentraciones está basado en las directrices para antisépticos y desinfectantes químicos. El ensayo demostró su actividad antibacteriana para un período de al menos 30 días. Elimina aquellos microorganismos que pueden causar infecciones, presencia de ácaros o problemas similares. No permite el crecimiento de algas, hongos, virus, mohos y otros potenciales patógenos. Previene los efectos secundarios debidos a la presencia de
35 microorganismos tales como malos olores, decoloración o daños en el tejido.

La actividad antimicrobiana de los textiles es comúnmente evaluada utilizando el protocolo estándar para textiles con actividad antimicrobiana JIS L 1902 (JIS stands for Japanese Industrial Standard), que es equivalente al método internacional ISO 20743. Se trata de un método de referencia en la industria y se realiza en todo el mundo. Este método pretende simular condiciones reales del material. Un valor de R define si el producto o el material se considera poseedor de propiedades antimicrobianas. Cada muestra se inocula con aprox. 1×10^5 UFC (Unidades Formadoras de Colonias) y se incuba a 37°C , 100% HR durante 24 horas.

El valor de la actividad antimicrobiana de las muestras testadas mediante la Norma JIS L 1902 se determina aplicando la siguiente fórmula: $R = \log(B/C)$

Donde B es la media del número de células bacterianas viables sobre la muestra sin tratar tras 24 h de incubación, y C es la media del número de células bacterianas viables sobre la muestra tratada con el antimicrobiano tras 24h de incubación.

Cuando $R > 2.0$, se considera que la muestra presenta propiedades biocidas.

En la aplicación del producto de la invención, se llevó a cabo un proceso de lavado de prendas contaminadas procedentes de infecciosos de un hospital.

VALOR S.aureus	
Reducción Log	Porcentaje de reducción
5,50	99,9997%

VALOR K.pneumoniae	
Reducción Log	Porcentaje de reducción
5,39	99,9996%

VALOR Human coronavirus 229E ATCC VR-740	
Reducción Log	Porcentaje de reducción
2,50	99,25%

Se demuestra a la vista de los resultados que el tratamiento efectuado en el material indicado con el producto de la invención, no solamente incrementa el efecto antimicrobiano, sino que este efecto se ve incrementado en función del número de lavados realizados. Para

proporcionar protección antimicrobiana a las fibras de viscosa durante, al menos, 200 lavados la concentración del biocida debe ser del orden del 0,1 al 5% en peso sobre el material de viscosa tratado.

5 Como valor añadido, su característica luminiscente otorga a la presente invención una diferenciación importante con respecto a la técnica, ya que permite al usuario visualizar donde ha aplicado el producto y reconocer un patrón de luz codificada para demostrar que el producto es original. Con un simple y compacto dispositivo portátil de mano (espectrómetro de bolsillo) permitirá que el usuario final iluminando con un puntero laser infrarrojo comercial de bajo coste, detecte el patrón luminiscente codificado a medida, infalsificable, y por tanto
10 verifique que el producto aplicado se encuentra protegido con la composición biocida. Esta tecnología de luminiscencia con luz infrarroja y con codificación del color mediante el uso de iones de "tierras raras" se encuentra en la vanguardia de la tecnología de la luz para anti falsificación, en la línea de técnicas usada en la autenticación de documentos (pasaportes, tintas de seguridad) y en la encriptación de seguridad de los billetes de curso legal. Por lo que
15 su uso en la identificación original del producto biocida constituye sin duda una absoluta novedad que marca una clara diferencia sustancial con otros productos de características similares en el mercado. El producto biocida está formulado en base acuosa, por lo que se obtienen buenos tiempos de secado que oscilan entre de 2 a 3 minutos. Este producto es de fácil aplicación. Mediante un nebulizador permite una aplicación efectiva sobre la superficie
20 con la ayuda de una bayeta.

REIVINDICACIONES

- 1- Tratamiento biocida y foto luminiscente de la fibra de viscosa inmediatamente después del añadido de disulfuro de carbono en el proceso de conversión de la celulosa en viscosa (xantación), que se caracteriza porque en la etapa de neutralización, disolución y licuado se incorpora una composición biocida en una cantidad entre el 0.1 y 5% del peso del material y que comprende: vidrio de fosfato con plata entre 3 a 5%; silicona en un 1 y 3.5 %; hidrocarburos alifáticos ente 0.1 y 0.30%; y agua entre 90 y 95% y además, un aditivo luminiscente que se añade en una cantidad entre el 0.1 y 5% del peso del material y comprende entre 20 y 40 % de sílica gel; alúmina gel en una proporción entre 10 y 30%; fluoruro de calcio entre 30 y 50%; fluoruro de Erbio (III) entre 0.5 y 3%; fluoruro de iterbio (III) entre 5 y 15%; fluoruro de tulio (III) en un máximo de 5 %; y fluoruro de europio (III) en un máximo de 1%, con respecto al peso total del aditivo luminiscente.
- 2- Tratamiento biocida y foto luminiscente de la fibra de viscosa inmediatamente después del añadido de disulfuro de carbono en el proceso de conversión de la celulosa en viscosa (xantación), según la reivindicación 1 que se caracteriza porque el tiempo total de contacto entre la composición biocida y la viscosa debería ser no inferior a 5 minutos, preferentemente, entre 5 y 10 minutos.
- 3- Tratamiento biocida y foto luminiscente de la fibra de viscosa inmediatamente después del añadido de disulfuro de carbono en el proceso de conversión de la celulosa en viscosa (xantación), según la reivindicación 1 que se caracteriza porque el aditivo luminiscente actúa como marcador, cuando es irradiado por luz IR, en el rango de los 900 a 990 nanómetros.