



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE CALICO PRINTERS' ASSOCIATION LIMITED,
entidad británica, establecida en St. James's Building,
Oxford Street, Manchester, Inglaterra, por:

"UN METODO PARA PRODUCIR UN ACABADO BACTERICIDA
SOBRE PRODUCTOS TEXTILES QUE CONSISTEN TOTAL O
PARCIALMENTE EN CELULOSA NATURAL O REGENERADA"

Este invento se refiere a un método para producir
un acabado bactericida sobre productos textiles que con-
sisten total o parcialmente en celulosa natural o regene-
rada, que posee una resistencia muy grande al lavado me-
5 canico, incluso en presencia de agentes secuestrantes del
metal (formadores de complejos).

Se han propuesto recientemente un cierto número
de procedimientos para preparar bactericidas para pro-
ductos textiles. La mayor parte de los procedimientos han
10 implicado la utilización de bactericidas organicos pero,



aunque el producto textil acabado es inicialmente un bactericida eficaz, pierde esta propiedad muy rapidamente al lavar. Se ha obtenido una firmeza o resistencia mejorada al lavado con la utilizaci3n de determinados metales, usualmente en la forma de complejos de coordinaci3n con compuestos organicos, pero la presencia de agentes secuestrantes del metal en las composiciones detergentes utilizadas en la practica moderna de lavado mecanico descompone rapidamente estos complejos de coordinaci3n y se pierde el efecto bactericida.

En el metodo de acuerdo con el invento grupos acidos son fijados sobre el material textil, y se combinan metales que tienen propiedades bactericidas con estos grupos acidos. Los materiales textiles tratados de esta manera pueden ser hechos bactericidas de forma eficaz y el acabado posee una resistencia muy buena al lavado mecanico, incluso en la presencia de agentes secuestrantes del metal.

Se pueden introducir grupos acidos en materiales textiles que consisten en celulosa natural o regenerada que contienen grupos hidroxilo de diversas maneras, incluyendo las siguientes.

(1) Se pueden hacer reaccionar derivados halogenados de acidos organicos mono y poli-basicos, tales como acido monocloroacetico y acido dibromo-succinico, con los grupos hidroxilo de la celulosa, en presencia de alcalis, para formar eteres de carboxialcohol celulosa.

(2) Algunos acidos organicos polibasicos pueden ser hechos reaccionar con los grupos hidroxilo de la celulosa por esterificaci3n directa, de manera que uno de



de los grupos acidos sea esterificado, mientras quedan libres los restantes grupos acidos.

(3) Algunos acidos inorganicos polibasicos pueden ser también esterificados parcialmente con los grupos hidroxilo de la celulosa de una manera similar. Sin embargo, debido a la alta concentración ionica de estos acidos y a la marcada acción degradante que estos tienen sobre los polimeros de celulosa, la esterificación en estos casos no se puede llevar a cabo con los acidos libres.

Si se trata de la celulosa natural, ésta puede ser sometida, si se desea, a un tratamiento de hinchamiento antes de la introducción de los grupos acidos. Además el material puede ser utilizado en la forma de fibras sueltas, de hilos o de teleas tejidas en telar, tejidos de punto o telas no tejidas.

Son bien conocidos un cierto numero de metales por tener propiedades bactericidas. Entre los metales que tienen propiedades bactericidas se prefieren para la finalidad de este invento plata, cobre, mercurio, plomo, berilio, antimonio y cadmio.

Para introducir grupos acidos haciendo reaccionar un derivado halogenado de un acido organico con una tela celulosica, es lo más conveniente impregnar la tela con una solución acuosa de la sal de sodio del acido halogenado, secarla a una temperatura moderada y volver a impregnarla con una solución acuosa de hidróxido de sodio; en este estado, la tela humeda puede ser dejada reposar a la temperatura ambiente durante algun tiempo para permitir que se verifique la reacción entre la celulosa y el acido halógeno, o la reacción puede ser acelerada tratando la



tela con vapor o secandola a una temperatura elevada. La tela tratada es entonces bien lavada en agua para eliminar los reactivos sin reaccionar, y es secada.

5 Para introducir grupos acidos haciendo reaccionar un acido organico polibasico con una tela celulosica, es conveniente impregnar la tela con una solución acuosa del acido, secarla a aproximadamente 100°C y después tratarla termicamente a una temperatura elevada. Después de esto, es bien lavada en agua para eliminar los reactivos
10 sin reaccionar y es secada. Tres factores gobiernan la elección del acido para este fin: (1) el acido propiamente dicho deberá ser estable a la temperatura necesaria para realizar la reacción con la celulosa, (2) la constante de disociación del primer ion hidrogeno del acido
15 deberá ser suficientemente grande para permitir que la reacción con la celulosa tenga lugar en un tiempo razonable a una temperatura no demasiado alta, y (3) la constante de disociación del segundo (y de cualquier otro) ion hidrogeno deberá ser considerablemente menor que la
20 del primer ion hidrogeno, de manera que se verifique poca o ninguna reacción entre la celulosa y el segundo ion hidrogeno bajo las condiciones requeridas para llevar a cabo una reacción entre la celulosa y el primer ion hidrogeno.

25 Para introducir grupos acidos haciendo reaccionar un acido inorganico polibasico con una tela celulosica, es necesaria alguna modificación de las condiciones utilizadas con acidos organicos polibasicos. A causa de la concentración ionica muy alta de los acidos inorganicos,
30 tiene lugar una intensa degradación de la celulosa



si una tela es calentada con el acido solamente, y la reaccion se lleva a cabo mejor en presencia de concentraciones moderadamente altas de una base debil tal como urea. La tela es impregnada con una solucion acuosa del acido y de urea, es secada a aproximadamente 100°C y después es tratada termicamente a una temperatura elevada. Después de esto, es bien lavada en agua para eliminar los reactivos sin reaccionar y es secada. Este procedimiento ha sido descrito en la patente britanica 649.642 en relacion con la produccion de un acabado resistente a la llama. Los tres factores que gobiernan la eleccion de un acido polibasico organico se aplican también en el caso de acidos inorganicos polibasicos. En el caso de acido fosforico, se puede utilizar una modificacion de este procedimiento, en la cual el acido es reemplazado por hexametafosfato de sodio. Esta sustancia, y sus mezclas con urea, son ligeramente alcalinas en solucion acuosa, pero llevan a cabo la introduccion de grupos acido en la celulosa al calentar a temperaturas elevadas.

La determinacion del numero de grupos acidos que han sido introducidos en el material textil se efectua de la manera mas conveniente sumergiendo primeramente una muestra del material tratado en una solucion normal de acido clorhidrico a la temperatura ambiente durante 5 minutos, con el fin de asegurar que todos los grupos introducidos esten presentes en forma del acido libre, y después eliminar todos los vestigios de acido clorhidrico con un lavado a fondo en agua. La muestra de tela es después secada y una cantidad pesada de la misma es sumergida en una solucion acuosa de yodato de potasio 0,1 N y de



yoduro de potasio 0, 5 N durante 1 hora a la temperatura ambiente y el yodo liberado, que es proporcional al número de grupos ácidos en la muestra pesada de tela, es determinado por valoración con tiosulfato de sodio. Los resultados se expresan de la manera más conveniente en la siguiente forma: número de iones hidrogenos por 100 unidades de glucosa anhidra en la cadena de celulosa.

Los siguientes son ejemplos de los resultados que se pueden obtener con diversos ácidos.

10 (a) Una tela de algodón mercerizado es sumergida en una solución al 15% de monocloroacetato de sodio y después es calandrada hasta dar una absorción de 100%, es secada y sumergida de nuevo en una solución de hidróxido de sodio al 25% durante 5 minutos preferiblemente
15 mientras está estirada sobre un bastidor, y después es lavada en agua. Bajo estas condiciones se introducen en el algodón aproximadamente 3 iones hidrogeno por 100 unidades de glucosa anhidra.

(b) Una tela de algodón mercerizado es sumergida en una solución de 20 g de ácido maleico en 80 g de agua, es calandrada hasta dar una absorción de 100%, es secada y tratada térmicamente durante 15 minutos a 140°C. Se introducen en el algodón aproximadamente 11,5 iones hidrogeno por 100 unidades de glucosa anhidra.

25 (c) Una tela de algodón mercerizado es sumergida en una solución de 20 g de ácido citraconico en 80 g de agua, es calandrada hasta dar una absorción de 100%, es secada y tratada térmicamente durante 15 minutos a 160°C. Después de lavar en agua se introducen en el algodón aproximadamente 2,3 iones hidrogeno por 100 unidades
30



de glucosa anhidra.

5 (d) Una tela de algodón mercerizado es sumergida en una solución de 18,75 g de ácido fosfórico (peso específico 1,75), 37,5 g de urea y 43,75 g de agua, es calandrada hasta dar una absorción del 100%, es tratada térmicamente durante 5 minutos a 160°C. Entonces es lavada en agua. Se introducen en el algodón aproximadamente 35 iones hidrógeno por 100 unidades de glucosa anhidra.

10 (e) Una tela de algodón mercerizado es sumergida en una solución de 9,5 g de ácido sulfúrico (al 98%), 51 g de urea y 39,5 g de agua, es calandrada hasta dar una absorción de 100% y es tratada térmicamente durante 1 minuto a 160°C. Entonces es lavada en agua. Se introducen en el algodón aproximadamente 3 iones hidrógeno por 15 unidades de glucosa anhidra.

20 (f) Una tela de algodón mercerizado es sumergida en una solución de 50 g de hexametáfosfato de sodio en agua y es calandrada hasta dar una absorción de aproximadamente 80%. Entonces es tratada térmicamente durante 15 minutos a 160°C, es lavada en agua y secada. Se introduce en la tela aproximadamente 9,5 iones hidrógeno por 100 unidades de glucosa anhidra.

25 Entre los diversos ácidos disponibles para la finalidad de este invento, se prefiere el ácido fosfórico. Es estable al calentar a temperaturas elevadas, tiene una primera constante de disociación $K_1 = 1,1 \times 10^{-2}$ que es suficientemente alta para permitir reaccionar con celulosa sin la utilización de un fuerte tratamiento térmico, y 30 una segunda y una tercera constantes de disociación $K_2 =$



7,5 x 10⁻⁸ y $K_3 = 4,8 \times 10^{-13}$ que son mucho menores que K_1 , de manera que tiene lugar poca o ninguna reacción entre el segundo y tercero iones hidrogeno y la celulosa bajo las condiciones de calentamiento necesarias para llevar a cabo una reacción entre la celulosa y el primer ion hidrogeno. De esta manera se introducen dos iones de hidrogeno libres por cada atomo de fosforo unido con la celulosa.

El metal que confiere el efecto bactericida a la celulosa en la que se han introducido grupos acidos, puede ser aplicado impregnando el material celulosico tratado en una solución con una concentración apropiada de un compuesto del metal, secandose seguidamente o sumergiendo el material celulosico tratado en una solución de un compuesto del metal durante un tiempo suficiente para hacer posible que la cantidad deseada de metal sea absorbida sobre los grupos acidos de la celulosa. En cualquier caso, el material tratado es lavado después con agua para eliminar todas las sustancias sin fijar, y es secado.

La determinación de las propiedades bactericidas del acabado se efectua convenientemente por el metodo bien conocido de la placa de cultivo de agar, utilizando Staphylococcus aureus como bacterias de ensayo. 15 a 20 ml de un agar nutriente son inoculados con 1 ml de un caldo de cultivo, de las bacterias de 24 horas y la mezcla es vertida en una placa petri esteril. Discos de 25 mm de diametro del material textil son colocados sobre la superficie del agar solidificado y el conjunto es incubado durante 24 horas a 37°C. La eficacia del acabado bactericida



da sobre la muestra se determina midiendo el ancho en mm de la zona libre exenta de crecimiento o "halo" que rodea al disco de tejido.

Los siguientes ejemplos ilustran el efecto bactericida de diversos metales absorbidos en una tela de algodón mercerizado que contiene 10 iones hidrogeno por 100 unidades de glucosa anhidra, introducidos sumergiendo la tela en una solución de 9 g de ácido fosforico (peso especifico 1,75), 25 g de urea y 66 g de agua, calandrandó hasta dar una absorción de 100%, secando a 100°C, tratando termicamente durante 10 minutos a 160°C y lavando en agua. La adsorción del metal tuvo lugar sumergiendo muestras de la tela tratada con ácido en una solución al 0,5% de una sal apropiada del metal durante 30 minutos a la temperatura ambiente, seguido por lavado en agua corriente fria para eliminar la solución de sal metálica en exceso. Las muestras fueron lavadas en jabón y sosa a 93°C durante 30 minutos antes de examinar las propiedades bactericidas.

	<u>Solución de sal</u>	<u>Ancho del halo en mm</u>
20	Nitrato de plata	2.2
	Sulfato cuprico	2.0
	Cloruro mercurico	6.5
	Nitrato de plomo	1.5
25	Cloruro de berilio	2.0
	Tricloruro de antimonio	3.0
	Cloruro de cadmio	8.0

Todos estos metales tienen una acción bactericida, pero algunos forman sulfuros muy coloreados, y es



susceptible de producirse un coloreado de la tela por esta causa durante la utilización. Por esto y por otras razones, se prefiere el cadmio como metal bactericida para los fines de este invento.

5 La resistencia al lavado mecánico con soluciones detergentes que contienen agentes secuestrantes del metal, es determinada lavando muestras del material tratado en el tambor de lavado S.D. durante 30 minutos a 95°C. utilizando una proporción de líquido a artículos
10 de 10:1, con 10 bolas de acero en el recipiente, utilizando la siguiente solución detergente:
Jabón 5 g/l; ceniza de sosa 2 g/l; sal de sodio del ácido etileno-diamina tetra-acético 0,2 g/l.

15 El proceso de lavado se repite tantas veces como se desee, y se calcula la resistencia del acabado determinando las propiedades bactericidas de la muestra lavada y/o la velocidad de pérdida de metal desde la tela.

20 El procedimiento está ilustrado, pero no limitado, por los siguientes ejemplos:

Ejemplo I

25 Una tela o paño de algodón de textura lisa o tafetan 80/80, 30^S/30^S, que había sido blanqueada y mercerizada, fué sumergida en las siguientes soluciones, fué calendrada hasta dar una absorción de 100% y fué
30 secada a 70°C. El material secado fué tratado térmicamente bajo las condiciones establecidas, fué lavado en agua corriente fría y después en solución de carbonato de sodio de 5 g/l durante 2 minutos a 85°C, y nuevamente en agua corriente fría, fué escurrido por compresión y



secado. El número de iones hidrógeno por 100 radicales de glucosa anhidra en las muestras fué determinado entonces tal como se describe anteriormente.

	Solución	Acido fos fosrico (p.e. 1,75) (g)	Urea (g)	Agua (g)	Condición de calen tamiento. Tempera- tura (°C.)	de calen Tiempo (min.)	Nº. de io nes hidro geno por 100 radi- cales de glucosa
5							
	A	2	60	38	170	1	3.8
	B	4	60	36	170	2	9.7
10	C	8	60	32	170	2	15.5
	D	8	70	22	150	5	22.4
	E	10	70	20	190	1	24.0

15 El material tratado de esta manera fué sumergido después en 20 veces su peso de una solución 0,1 N de cloruro de cadmio durante 1 hora a la temperatura ambiente y fué lavado después durante 10 minutos en agua corriente fría y fué secado. Muestras del material tratado fueron sometidas después a un tratamiento repetido de lavado,
20 tal como se describe anteriormente y se examinaron el contenido en cadmio y las actividades bactericidas de las muestras lavadas.



Número de Lavados	<u>Contenido en cadmio (gCd/g de muestra)</u>				
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
0	0.0074	0.0152	0.0234	0.0250	0.0274
1	0.0061	0.0148	0.0220	0.0211	0.0268
2	0.0053	0.0141	0.0216	0.0200	0.0265
3	0.0042	0.0090	0.0191	0.0195	0.0241
5	0.0038	0.0082	0.0158	0.0167	0.0217
10	0.0019	0.0028	0.0120	0.0153	0.0164
20	0.0017	0.0020	0.0058	0.0066	0.0114

Número de Lavados	<u>Actividad bactericida (ancho del halo en mm)</u>				
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
0	7	9	10	10	11
1	4	8	8.5	8	11
2	2	7	8	7.5	9.5
3	0	5	7	7	9.5
5	0	3	6	7	8
10	0	0	5	4.5	8
20	0	0	4	2	6

5 Puede parecer evidente que una concentración mínima de aproximadamente 0,005 g de cadmio por g de tela es necesaria con el fin de hacer bactericida al material contra el *Staphylococcus aureus* y esto corresponde a aproximadamente 2 iones hidrogeno por 100 radicales de glucosa anhidra en la cadena de celulosa; un límite inferior para el número de grupos ácidos que debe ser fijado al material textil está dado por este valor. Por otra parte, con el fin de mantener esta concentración de cadmio sobre el



material textil despues de lavados mecanicos repetidos
(por ejemplo 20 lavados) se requiere una concentración
inicial de cadmio de aproximadamente 0,02 g por cada g de
tela y esto corresponde a aproximadamente 8 iones hidro-
5 geno por 100 radicales de glucosa anhidra. En la practica
se prefiere un valor minimo de este orden.

Ejemplo 2

Una tela de algodón de textura lisa o tafetan
que habia sido blanqueada y mercerizada, fué sumergida
10 en una solución de 12 g de acido sulfurico (al 98%) 63
g de urea y 25 g de agua, fué calaurada hasta dar una
absorción de 120%, fué secada a 100°C y fué tratada ter-
micamente durante 10 minutos a 170°C. El material fué la-
15 vado en agua corriente fria, después en una solución de
carbonato de sodio de 5 g/l durante 2 minutos a 85°C, y
de nuevo en agua corriente fria, fué escurrido por com-
presión y secado. El material tratado fué impregnado des-
pues con una solución al 0,5% de cloruro mercurico, fué
secado, fué lavado en agua corriente fria y fué secado de
20 nuevo. Una porción del material tratado fué lavada con ja-
bon y sosa durante 30 minutos a 93°C y se efectuaron en-
sayos bactericidas sobre el material antes y después de
este tratamiento de lavado mecanico. El material sin la-
var mecanicamente mostró un halo de 5,5 mm y el material
25 lavado mecanicamente mostró un halo de 4,0 mm.

Ejemplo 3

El mismo material del Ejemplo 2 fué sumergido



en una solución acuosa que contenía 16,5 g de hexametáfosfato de sodio y 59 g de urea por 100 cm³, fué calandrado hasta dar una absorción de 100%, fué secado a 100°C y fué tratado termicamente durante 10 minutos a 160°C.

5 Después de esto, fué lavado en agua corriente fría, después en solución de carbonato de sodio de 5 g/l durante 2 minutos a 85°C, y de nuevo en agua corriente fría, fué escurrido por compresión y secado. El material tratado fué impregnado después con una solución al 0,5% de nitrato de plata, fué secado, fue lavado en agua corriente
10 fría y fué secado de nuevo. Una porción del material tratado fué lavada con jabón y sosa durante 30 minutos a 93°C, y se efectuaron ensayos bactericidas sobre el material antes y después de este tratamiento de lavado mecánico. El material sin lavar mostró un halo de 2,0 mm y
15 el material lavado mecánicamente mostro un halo de 1,5 mm.

Ejemplo 4

Una tela de algodón mercerizado fué sumergida en una solución de 9 g de ácido fosforico (peso específico 1,75), 25 g de urea y 66 g de agua, fué calandrada hasta
20 dar una absorción de 100%, fué secada a 100°C, fué tratada termicamente durante 10 minutos a 160°C y fué lavada en agua. Porciones del material tratado fueron sumergidas en soluciones al 0,5% de (a) cloruro de cadmio, (b) cloruro mercurico, (c) nitroto de plomo y (d) sulfato de cobre
25 durante 30 minutos a la temperatura ambiente y fueron lavadas después en agua corriente fría para eliminar cualquier cantidad de sal metálica sin fijar. Muestras del



material tratado fueron lavadas después en (1) 5 g/l de jabón más 2 g/l de cenizas de sosa, (2) 5 g/l de jabón, 2 g/l de cenizas de sosa y 1 g/l de hexametáfosfato de sodio, ó (3) 5 g/l de jabón, 2 g/l de cenizas de sosa y 0,2 g/l de sal de sodio del ácido etileno-diamina tetra-acético, durante 30 minutos a 93°C. Ensayos bactericidas efectuados después de estos diversos tratamientos dieron halos del siguiente diámetro:

		<u>Cadmio</u>	<u>Mercurio</u>	<u>Plomo</u>	<u>Cobre</u>
10	Tratamiento de lavado nº 1	8	6.5	1.5	2
	" " " nº 2	7.5	6	1	2
	" " " nº 3	7	6	0.5	2

Ejemplo 5

Un paño de viscosa hilada fué sumergido en una solución de 8 g de ácido fosfórico (peso específico 1,75), 60 g de urea y 32 g de agua, fué calandrado hasta dar una absorción de 100%, fué secado a 100°C, fué tratado térmicamente durante 2 minutos a 170°C y fué lavado en agua corriente fría, después en solución de carbonato de sodio de 5 g/l durante 2 minutos a 85°C y de nuevo en agua corriente fría, fué escurrido por compresión y secado. El material contenía 20,5 iones hidrógeno por 100 radicales de glucosa anhidra. Fué sumergido entonces en 20 veces su peso de una solución 0,1 N de cloruro de cadmio durante una hora a la temperatura ambiente y después fué lavado durante 10 minutos en agua corriente fría y fué secado. Una muestra del material tratado fué lavada en 5 g/l de jabón más 0,2 g/l de sal de sodio del ácido etileno diamina-



na tetra-acetico en el tambor de lavado S.D.C. durante
1 L/2 horas a 60°C, utilizando una proporción de liquido
a artículos de 10:1. El material no lavado mecanicamente
mostró un halo de 16 mm y el material lavado mecanicamen-
te mostró un halo de 9 mm.

Ejemplo 6

Una tela de algodón mercerizado fué sumergida
en una solución de 18 g de acido maleico, 52 g de urea
y 30 g de agua, fué calandrada hasta dar una absorción
de 100%, fué secada a 100°C, fué tratada termicamente du-
rante 10 minutos a 130°C y fué lavada en agua. El mate-
rial tratado fué imprégnado después con una solución al
0,5% de nitrato de plomo, fué secado, fué lavado en agua
corriente fria y fué secado de nuevo. Una porción del
material tratado fué lavada con jabón y sosa durante 30
minutos a 93°C y se efectuaron ensayos bactericidas sobre
el material antes y después de este tratamiento de lavado
mecanico. El material no lavado mecanicamente mostró un
halo de 3,5 mm y el material lavado mecanicamente mostró
un halo de 2,5 mm.

La presente solicitud, que corresponde a la pre-
sentada en Gran Bretaña el 11 de noviembre de 1.965, ba-
jo el n.º. 47829, se acoge a los beneficios del artículo
51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



N O T A

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un método para producir un acabado bactericida sobre productos textiles que consisten total o parcialmente en celulosa natural o regenerada, que comprende fijar grupos ácido sobre el material textil y combinar los grupos ácido con un metal que tenga propiedades bactericidas.

2.- Un método según la reivindicación 1, en el cual los grupos ácido son fijados haciendo reaccionar la celulosa con ácidos carboxílicos monobásicos o polibásicos halogenados para formar éteres de carboxialcohol celulosa.

3.- Un método según la reivindicación 1, en el cual los grupos ácido son fijados haciendo reaccionar un ácido polibásico, en el que un ion hidrógeno tiene una constante de disociación esencialmente mayor que el otro u otros, con los grupos hidroxilo de la celulosa, con el fin de esterificar un grupo hidroxilo al mismo tiempo que se deja libre el otro u otros.

4.- Un método según las reivindicaciones 1 a 3 en el cual un ácido inorgánico polibásico es hecho reaccionar con la celulosa en presencia de una base débil tal como urea.

5.- Un método según la reivindicación 1, en el



cual la celulosa es hecha reaccionar con hexametáfosfato de sodio.

5 6.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el cual el material celulosico, después del tratamiento para fijar en él grupos ácido es tratado con una solución de un compuesto del metal bactericida.

10 7.- Un método según la reivindicación 6, en el cual el material es impregnado en una solución del compuesto metálico, es secado, es lavado para eliminar las sustancias sin fijar y es secado.

15 8.- Un método según la reivindicación 6, en el cual el material es sumergido en una solución del compuesto metálico durante un tiempo suficiente para hacer posible que la cantidad deseada de metal sea recogida por los grupos ácido en la celulosa, es lavado para eliminar las sustancias sin fijar, y es secado.

20 9.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 4 y 6 a 8, en el cual los grupos ácido fijados sobre la celulosa son grupos sulfato.

10.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 4 a 8 en el cual los grupos ácido fijados sobre la celulosa son grupos de fosfato.

25 11.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 y 6 a 8 en el cual los grupos ácido fijados sobre la celulosa son grupos de ácido maléico.

30 12.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual el metal utilizado es plata, cobre, mercurio, plomo, berilio, antimonio o cadmio.



13.- Un método para producir un acabado bactericida sobre productos textiles que consisten total o parcialmente en celulosa natural o regenerada.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

25 MAY. 1968

P. A.

[Handwritten signature]

BPD/.

30.4.1968

- 19 -