

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 SET. 1978

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

ES

11

21

23

NUMERO
467696

A1

FECHA DE PRESENTACION

9 MAR. 1978

<p>50 PRIORIDADES: 51 NUMERO P 27 10 496.7</p>			<p>52 FECHA 10 de marzo de 1.977</p>			<p>53 PAIS Alemania.</p>		
<p>67 FECHA DE PUBLICIDAD</p>			<p>51 CLASIFICACION INTERNACIONAL D 01 F</p>			<p>62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA</p>		
<p>54 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FIBRAS E HILOS DE EFECTO ANTIMICOTICO.</p>								
<p>71 SOLICITANTE (B) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.</p>								
<p>DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.</p>								
<p>72 INVENTOR (ES) Friedrich-Karl Rosendhal, Helmut Sinner, Peter Hoffmann, Manfred Plempel, Wolfgang Krämer, Karl Heinz Büchel,</p>								
<p>73 TITULAR (ES)</p>								
<p>74 REPRESENTANTE GOMEZ ACEBO.</p>								

La invención se refiere a fibras, filamentos e hilos filamentosos antimicotalmente activos que contienen uno o más derivados azólicos como constituyentes activos. Además, la invención se refiere a un procedimiento para la obtención de fibras y filamentos de este tipo. Mediante la presencia de uno o más derivados azólicos según la presente invención en la fibra o en el material filamentosos los hongos patógenos que se ponen en contacto con los textiles correspondientes son inactivados evitándose su esparcimiento o transferencia a otros objetos, materiales u organismos.

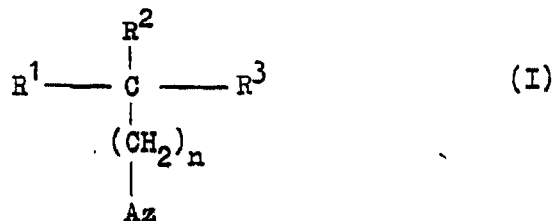
El aprestado antimicótico de las fibras y los materiales textiles es conocido. Por lo general, la sustancia antimicotalmente activa se aplica sobre la superficie de la fibra o del textil en una etapa de procedimiento independiente, empleándose la sustancia en pura forma o también en conjunción con un agente tensioactivo, un aglutinante o una resina para mejorar su distribución y permanencia. Una desventaja de este procedimiento es que la sustancia antimicotalmente activa aplicada sobre la superficie se puede eliminar fácilmente por lavado o procesos de limpieza. Además, las impurezas aplicadas con el agente antimicótico sobre la superficie polímero frecuentemente afectan adversamente el tacto, la apariencia y el ensuciamiento, el comportamiento al envejecimiento y al uso de los textiles correspondientemente acabados. Por esta razón ya se ha intentado incorporar la sustancia activa en el mismo sustrato de la fibra. Comercialmente, sin embargo, estos productos hasta ahora no se han podido imponer debido a que se presentan grandes dificultades en la fabricación de las fibras, la eficacia de los productos hilados en las fibras es insuficiente y sus efectos toxicológicos o

bien fisiológicos sobre el cuerpo humano o animal son como mínimo cuestionables. Los aditivos antimicóticamente activos a los polímeros que se pueden hilar en las fibras han de ser capaces de matar los microorganismos y evitar su propagación. Sin embargo, no deben tener ningún efecto dañino sobre la piel o el cuerpo de los seres de sangre caliente. Además, los compuestos empleados no deben afectar en forma adversa la entintabilidad de las fibras ni deben acelerar la destrucción de los tintes y de las fibras, tampoco en presencia de luz. Muchos antimicóticos básicamente activos no cumplen estos requisitos ni las necesidades mencionadas a continuación para los sustratos de fibras sintéticas o bien los textiles preparados de ellas.

Por el contrario, los filamentos y las fibras según la presente invención con las características de la reivindicación principal tienen la ventaja de que se pueden procesar sin ningún problema técnico particular a fibras que no son diferentes en sus propiedades textiles de los tipos sin modificar. Al mismo tiempo muestran una actividad hasta ahora no alcanzada contra el esparcimiento y transferencia de hongos patógenos a los seres humanos y animales, siendo totalmente compatibles con la piel y la mucosa. Otra ventaja es que los derivados azólicos empleados según la presente invención presentan una alta estabilidad térmica. Son además sustancialmente insolubles en agua por lo que su concentración no se reduce más allá de una medida tolerable por procesos de lavado, teñido y acabado.

El objeto de la presente invención son fibras y filamentos antimicóticamente activos de polímeros sintéticos que se caracterizan porque contienen un derivado azólico co-

correspondiente a la fórmula general:



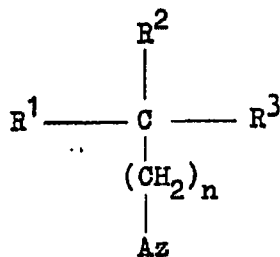
5 donde Az significa un resto imidazol o triazol, en caso dado sustituido, n representa 0 ó 1; R¹ significa hidrógeno, un resto alifático o cicloalifático, en caso dado sustituido, un resto fenilo o piridilo, en caso dado sustituido; R₂ significa un resto fenilo, en caso dado sustituido, el grupo -X-R⁴ donde X significa oxígeno o azufre y R⁴ es un resto alifático o cicloalifático, en caso dado sustituido, o un resto

10 arilo o aralquilo, en caso dado sustituido; R³ significa un resto fenilo, en caso dado sustituido, un resto alifático o cicloalifático, en caso dado sustituido, un anillo heterocaromático de 5 miembros, en caso dado sustituido, el grupo de un derivado de ácido carboxílico o el grupo -Y-R⁴ donde Y es

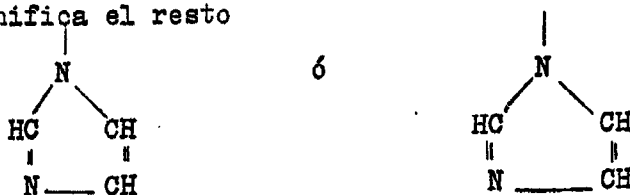
15 un grupo ceto o un derivado funcional del grupo ceto, y R⁴ es un resto alifático o cicloalifático, en caso dado sustituido, un resto arilo o aralquilo, en caso dado sustituido; y R² y R³, en el caso de que ambos restos estén por un resto fenilo en caso dado sustituido, están enlazados en la posición

20 o a través de -(CH₂)_m-, con m = 0 hasta 2, -CH=CH-, oxígeno o azufre.

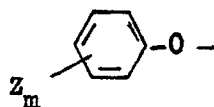
Fibras y filamentos antimicoticamente activos preferentes se caracterizan porque contienen un derivado azólico correspondiente a la fórmula general:



donde Az. significa el resto



R¹ significa hidrógeno, R² significa el resto

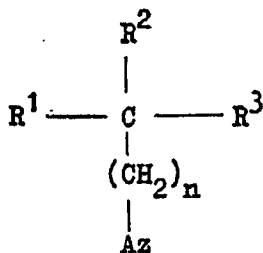


5

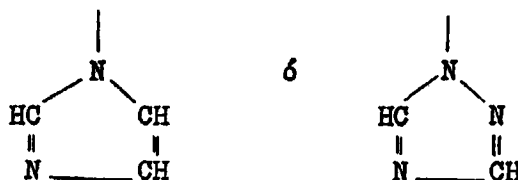
donde Z_m significa halógeno, halogenofenilo o fenilo y m representa 0 a 2 y R³ significa el resto -B- C(CH₃)₃ donde B significa CO ó CH(OH).

10

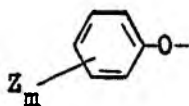
Otras fibras y filamentos antimicoticamente activas, preferentes, se caracterizan porque contienen un derivado azólico correspondiente a la fórmula general



donde Az significa el resto

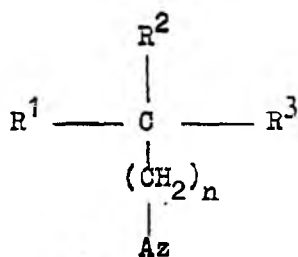


n representa 0 ó 1; R¹ significa el resto

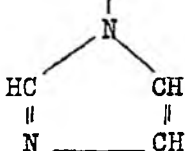


5 donde Z_m significa halógeno, halogenofenilo o fenilo y m representa 0 a 2; R² significa un resto fenilo, en caso dado sustituido por halógeno, halogenofenilo o fenilo, donde un enlace con el resto fenilo se efectua en cada caso en la posición o a través de -(CH₂)_m- donde m representa 0 a 2; y R³ significa un resto alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxi carbonilo o alquil carbonilo, o un resto fenilo, en caso dado
10 sustituido por halógeno, halógeno fenilo o fenilo, o un resto imidazol o triazol, en caso dado sustituido por halógeno o alquilo.

15 Fibras y filamentos antimicoticamente activos especialmente preferentes se caracterizan porque contienen un derivado azólico correspondiente a la fórmula



donde Az significa el resto



20 n es 0, R¹ significa un átomo de hidrógeno, R² significa el resto Cl-C₆H₄-O- y R³ significa el resto -C(=O)-C(CH₃)₃.

Los azoles antimicóticos empleados según la presen-

te invención ya son conocidos y se describen en las siguientes publicaciones:

	Publicación alemana DOS	Patente belga	Patente US
	Nº	Nº	Nº
5	1.911.646	720.801	774.621
	1.949.012	741.310	776.212
	2.140.865	750.724	787.973
	2.324.424	762.463	797.100
	2.333.355	764.700	800.914
10	2.347.057	765.585	804.092
	2.350.121	770.662	805.209
	2.250.124	771.584	805.210
	2.258.592	772.402	

15 Convenientemente se emplean como mínimo un 0,01% en peso, preferentemente, sin embargo, de un 0,01 hasta 5% en peso, calculado sobre el peso total de las fibras o filamentos, de como mínimo uno de los derivados azólicos definidos más arriba en detalle.

20 Otro objeto de la invención es la obtención de los polímeros formadores de fibras con las características señaladas en la reivindicación principal. Este procedimiento se caracteriza porque derivados azólicos según las fórmulas de la reivindicación 1 se incorporan y mezclan con los polímeros antes de su hilado.

25 La incorporación de los derivados azólicos antimicro-
30 ticamente activos se puede realizar mediante distintos métodos. El procedimiento particular adoptado se determina por el polímero particular a hilar. El problema se puede resolver en la forma más sencilla en los polímeros formadores de fibra que se hilan a partir de disolventes por el procedimiento de hilado

en seco o el procedimiento de hilado en húmedo.

En el procedimiento de hilado de solución se disuelve el polímero correspondiente en un disolvente. La formación del hilo se efectúa por evaporación del disolvente o bien por coagulación del polímero en el baño de precipitación. Tales procedimientos se describen en detalle, por ejemplo en Ullmanns Encyclopadie der technischen Chemie; Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse; 4ª edición, Vol. 11; páginas 257 y siguientes. Los agentes antimicóticos empleados según la presente invención se disuelven en el disolvente antes de que el polímero a hilar se introduzca en el disolvente. Sin embargo, los productos empleados según la invención se pueden introducir también en la solución hilable del polímero. En este caso es posible agregarlos por sí disueltos en un disolvente a la solución de hilado antes de su hilado o directamente antes de la salida por la tobera de hilado. En todos los casos se ha de cuidar de una buena repartición de aditivo en la solución de hilado. Esto se puede garantizar con suficiente seguridad mediante mezcladores dinámicos y estáticos.

El disolvente para el antimicótico empleado de acuerdo con la invención no necesita ser idéntico al disolvente para el polímero. Así es posible, mediante selección adecuada de varios disolventes, obtener una emulsión hilable cuando el disolvente del antimicótico no es soluble en la solución del polímero. La solución del antimicótico está presente en esta emulsión en forma de finas gotitas en la solución de hilado. Después de precipitar el polímero según procedimientos de hilado en seco o bien en húmedo se forman en el hilo islas de mayor concentración de antimicótico. Mediante tales medidas se puede influenciar en forma dirigida la capacidad de migración

de la sustancia activa.

Los polímeros y los correspondientes disolventes que se pueden elaborar a fibras e hilos por procedimientos de hilado de solución se describen en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Vol, 11; páginas 291 y siguientes.

Otro objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de fibras e hilos antimicrobicamente activos de polímeros sintéticos hilables que se caracteriza porque un derivado azólico de la fórmula general que figura en la reivindicación 1 se disuelve o emulsiona en un disolvente y el polímero, en caso dado disuelto en el mismo disolvente o en un disolvente diferentes, se introduce en la solución o emulsión resultante, o el derivado azólico se disuelve o emulsiona en una solución hilable del polímero, y la solución o emulsión resultante se hila. En el caso de que los polímeros se elaboren a fibras o hilos a partir de fusión se ha de modificar el procedimiento para la incorporación de los antimicrobicos.

Los polímeros fusibles se encuentran, antes de ser procesados a fibras y filamentos, generalmente en forma de granulados que se forman por el cortado de alambres o cintas de polímero. Asimismo es posible hilar polvos de polímero a partir de fusión. Los derivados azólicos empleados según la presente invención se pueden mezclar con los polímeros a fundir antes de su hilado. Aquí se puede efectuar la mezcla en un mezclador oscilante. Como existe el peligro de un desmezclado del antimicrobico y polímero se logra una distribución mejor y más igualada ligando el antimicrobico sobre los granulos mediante un adhesivo en reducida concentración, tal como por ejemplo una estearilamina 20 veces etoxilada. También una sin-

5 terización a temperaturas más altas con ayuda de un mezclador
de fluidos conduce a una mejor unión de la sustancia activa
sobre la superficie del polímero. En un procedimiento preferen-
te de la invención se agrega el compuesto antimicóticamente
activo a la correspondiente fusión de polímero solo directa-
mente antes de su hilado. Como una dosificación de la sustancia
10 activa pura en la fusión prácticamente no es realizable, el
derivado azólico deseado se disuelve en un disolvente de di-
fícil volaticidad, se dosifica con ayuda de una bomba de ém-
bolo de presión o una bomba calibradora de engranajes y se
disuelve o bien reparte igualmente en la fusión mediante
mezcladores dinámicos o estáticos.

15 Mediante la selección del disolvente se puede
influenciar también aquí ampliamente el estado de distribución
del antimicótico en la matriz polímera. Si por ejemplo se se-
lecciona un disolvente para el antimicótico que sea soluble
en el polímero entonces se reparten el disolvente y el antimi-
cótico en forma totalmente homogénea en el polímero. Si como
20 disolvente se selecciona sin embargo una sustancia que no se
disuelva en el polímero entonces se presenta la solución del
antimicótico en el polímero en forma de pequeñas gotitas que
después de hilar y estirar forman fibrilas finas en el polímero.
Los polímeros que se hilan a partir de fusión y la técnica de
hilado a partir de fusión se describen detalladamente en Ull-
25 manns Encyclopädie der technischen Chemie; Vol. 11; páginas 291
y siguientes y páginas 264 y siguientes. La modificación de las
poliamidas tiene aquí una especial importancia.

30 Objeto de la invención es por lo tanto tam-
bién un procedimiento para la obtención de fibras y filamentos
antimicóticamente activos a partir de polímeros sintéticos

hilables, caracterizado porque un derivado azóxico correspondiente a la fórmula general en la reivindicación principal se agrega y mezcla con un polímero granulado o en forma de polvo, hilable, en caso dado empleando un agente de adhesión o la técnica de sinterización y el polímero granulado o en forma de polvo se hila por el procedimiento de hilado de fusión. Tiene preferencia un procedimiento en el que el derivado azóxico se liga con el polímero granulado o en forma de polvo empleando un compuesto de óxido polialquilénico con un peso molecular de 400 hasta 20.000 como facilitador de la adhesión.

Para ello son especialmente adecuados la estearilamina 20 veces etoxilada, el alcohol oleílico o estearílico 20 hasta 40 veces etoxilado o compuestos de óxido polialquilénico modificados por un grupo dimetilúrea en posición final.

Como ya se ha mencionado, mediante el empleo de disolvente durante la adición de los antimicóticos a las soluciones o fusiones de polímero es posible regular la distribución de la sustancia activa en el polímero, con lo que se puede a su vez influenciar el comportamiento a la migración. Si se selecciona, por ejemplo, caprolactama como disolvente, el disolvente caprolactama y el antimicótico están presentes en distribución totalmente uniforme en la poliamida ya que ambos componentes se han disuelto en la fusión. Si se selecciona sin embargo un alcohol oleílico 20 veces etoxilado como disolvente entonces se han desarrollado en el polímero orientado unas fibrilas finas que contienen el alcohol oleílico etoxilado y dentro de él el antimicótico. Este alcohol oleílico etoxilado no se puede extraer prácticamente en los procesos de lavado y

de tejido. Debido a su estructura de fibrilas el antimicótico se ha vuelto móvil en la poliamida y puede migrar por la superficie del polímero desarrollando así su efecto deseado. Algunos ejemplos de disolventes con los cuales se pueden incorporar por hilado los antimicóticos en forma homogénea y disuelta o bien en forma de fibrila en los correspondientes polímeros figuran en la tabla 1 a continuación.

TABLA 1

Polimero	Disolvente del polímero	Disolvente del antimicótico	Distribución de antimicótico en el polímero
Poliacrilonitrilo	dimetilformamida	dimetilformamida	homogénea
Policaprolactama	-	caprolactama	homogénea
Policaprolactama	-	alcohol oleílico 20 veces etoxilado	fibrilar
Polietilente-reftalato	-	tris-nonil-fenil-fosfito	homogénea
Polietilente-reftalato	-	alcohol estearílico 40 veces etoxilado con un grupo dimetiluretano en posición final	fibrilar

De estos disolventes tienen preferencia aquellos que presentan una capacidad retentiva de agua o bien hidrofilia. Como disolventes para antimicóticos que elevan la hidrofilia son adecuados los derivados de los óxidos polialquilénicos con pesos moleculares de 200 hasta 20.000, especialmente los del óxido polietilénico. Su eficacia hidrofílica se conoce

5 por las publicaciones en las cuales se describen para los textiles la relación entre carga estática, humedad relativa del aire y la presencia de óxidos polialquilénicos (Chemiefasern/ Textilindustrie; Mayo 1972, páginas 397 y siguientes). La actividad antimicótica se puede mejorar considerablemente por la presencia de cantidades reducidas de agua. (Die Hygiene des Teppichbodens, Manfred Rotter; Gustav Fischer Verlag; Stuttgart 1975; página 240).

10 Tiene por lo tanto especial preferencia un procedimiento en el que el derivado azólico se agrega empleando "disolventes" directamente antes del proceso de hilado a la solución de hilado terminada o bien a la fusión del polímero. Para ello es especialmente adecuada la estearilamina 20 veces etoxilada, el alcohol oleílico o estearílico 20 hasta 40 veces etoxilado, con compuestos de óxido polialquilénico modificados en la posición final con un grupo dimetiluretano, la tris-nonil-15 fenil-fosfita y, en el caso de las poliamidas, la ϵ -caprolactama.

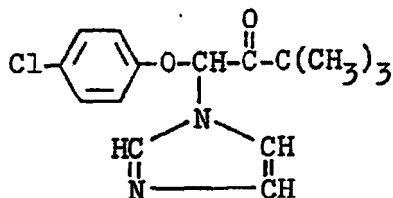
20 Los polímeros obtenidos según la presente invención y las fibras preparadas de ellos se pueden elaborar a textiles sin dificultad alguna en la industria textil. Aquí se pueden elaborar las fibras en forma pura, pero también en mezcla con fibras naturales y sintéticas sin actividad antimicrobial. Como textiles que son especialmente deseados para 25 una eficacia antimicótica son de mencionar, por ejemplo: tapetes, estereras, calcetines, camisas, etc. Se trata aquí principalmente de textiles compuestos o conteniendo fibras preparadas según el procedimiento de la presente invención que están en contacto constante o temporal con la superficie del cuerpo. En presencia 30 de antimicóticos los hongos que posiblemente sean transferidos

por un contacto de éstos son muertos. Se interrumpe la transferencia y propagación de los hongos a otras regiones de la piel u a otros organismos. La interrupción de esta cadena de transferencia es especialmente importante en el caso de los revestimientos textiles para pisos. donde las personas frecuentemente andan descalzas, por ejemplo, en los revestimientos para pisos en dormitorios y baños en los hoteles y hogares.

Los ejemplos a continuación ilustran la invención sin por ello limitarla. Los porcentajes son % en peso.

EJEMPLO 1.-

De un granulado de poliamida 6 seco que contiene un 0,05% en peso de dióxido de titanio y una viscosidad relativa de 2,7, medido en una solución al 1% de m-cresol a 25°C, se mezclan 100 kg, bajo exclusión de humedad, en un mezclador oscilatorio con 200 g de una estearilamina 20 veces etoxilada. La mezcla se deja oscilando durante unas dos horas, se agregan después 200 g del antimicótico finamente molturado de fórmula



y se sigue mezclando durante otras tres horas. El granulado se funde en una extrusionadora y se hila. El tornillo de esta extrusionadora tiene una longitud de 72 cm y un diámetro de 3 cm. El envolvente de la extrusionadora está calentado a 285°C. El tornillo tiene una velocidad rotacional de 90 r.p.m. La fusión muestra una presión de 80 bar a la salida de la ex-

trusionadora. Fluye a dos bombas medidoras de doble engranaje que dividen el flujo de la fusión en cuatro corrientes parciales con un caudal de flujo de cada vez 40 g de poliamida por minuto. Cada uno de estos flujos parciales se fuerza a través de una gasa de metal con 16.000 mallas/cm² y se hila a través de una tobera de 16 agujeros de un diámetro de 0,30mm. El haz de los filamentos que salen de las cuatro toberas se trata con un preparado después de enfriar en la cuba de hilado y se bobina a una velocidad de 460 m/minutos. Los filamentos sin estirar tienen un título individual de 54 dtex. Los hilos se pueden elaborar a fibras de hilado e hilos de filamento.

a. Preparación de las fibras de hilado.

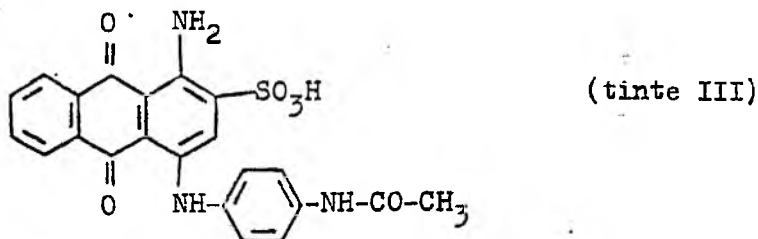
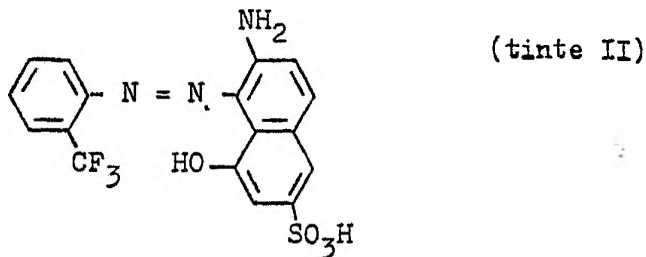
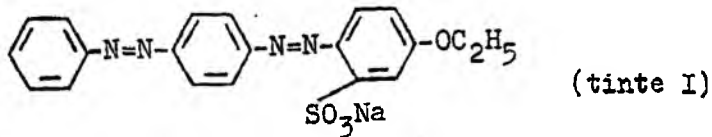
De 10 bobinas de hilado se reúnen los hilos formando una banda que se estira con rodillos estiradores en una proporción de 1:3,4 y se rizan en una caja recalculadora. La cinta rizada se puede cortar ahora de manera que se obtenga una longitud de mechón de 150 mm. Después de una fijación con vapor saturado a 130°C tienen las fibras un título individual de 17dtex. Se hilan según procedimientos usuales en la industria textil a un hilo con un número de hilo nm = 37. De este se prepara un tapiz de pelo con un peso de fibras de 700 g/m².

b. Preparación de hilo de filamento texturizado.

De dos bobinas de hilado se reúnen los hilos para formar una banda, se estiran a través de galletas en proporción 1:3,4 y se riza con vapor recalentado en una tobera de texturización a 160°C. Después de enfriar sin tensión se bobina el hilo. Este tiene un título total de 2200 dtex. El título individual de los filamentos es de 17 dtex. De este

se prepara un tapiz de pelo con un peso de fibras de 700 g/m².

Los tapices de hilo se tiñen en una tina de bobina con colorantes de la siguiente constitución:



en presencia de un 0,5% de Levegal FTS, un agente igualador auxiliar anión activo de la firma BAYER AG, a un pH de 4 hasta 5. El tapiz recibe un recubrimiento trasero de Lipolan CT 35, un látex de goma producido por Chemische Werke Huls AG. Para comprobar la solidez a la luz de los tejidos se tiñen muestras de fibras. Los resultados se han resumido en la tabla 2 a continuación.

c. Ensayos comparativos.

c.1 Sobre el granulado de poliamida-6, se aplica solo la estearilamina 20 veces etoxilada en un mezclador oscilante. Las condiciones de hilado son las mismas.

c.2 Se hila granulado de poliamida 6 sin modificar bajo las mismas condiciones.

TABLA 2

Determinación de la estabilidad a la luz de los teñidos.

5	Muestra	0,2 % del tinte II	0,2% del tinte II 0,05% del tinte III	0,5% del tinte I 0,021% del tinte II 0,032% del tinte III
	Comparación	6	6 - 7	6 - 7
	0,1% A +	6 - 7	6	6 - 7
10	0,2% A +	6	6 - 7	5 - 6
	0,3% A +	6	6	6

15 A +: Análogo al ejemplo 1 se hilan en las fibras además 0,1% y 0,3% del antimicótico. Los valores de solidez a la luz se determinan según DIN 54.004 en un Xenotest 450 de la firma Original Hanau.

EJEMPLO 2.-

20 Granulado de poliamida-6 se funde en una extrusionadora como descrito en el ejemplo 1. La fusión fluye a través de un mezclador estático como descrito en la publicación alemana DAS 2.328.795. El mezclador estático tiene una longitud de 36 cm y un diámetro de 2 cm. Antes de entrar en el mezclador se dosifican a la fusión, con ayuda de una bomba de émbolo (LEWA Pump; type MK 1), 1,60 g/min de una solución
25 al 20%, calentada a 80°C, del antimicótico de la fórmula según el ejemplo 1 en caprolactama. El hilado y la elaboración de las fibras conteniendo un 0,2% del antimicótico se efectua como en el ejemplo 1.

EJEMPLO 3.-

30 Granulado de poliamida-6 se funde como descrito

5 en el ejemplo 1. La fusión fluye después de la extrusionadora un mezclador dinámico de un diámetro de 6 cm (BARMAG: Information Service Nº 11/1975). La dosificación del aditivo y la elaboración de las fibras se efectua como descrito en el ejemplo 2 o bien en el ejemplo 1.

EJEMPLO 4.-

10 Como descrito en el ejemplo 3 se funde un granulado de poliamida-6 en una extrusionadora y se conduce a un mezclador dinámico. Antes de la entrada en el mezclador se dosifican 4,8 g/min de una solución al 10%, calentada a 80°C, del antimicótico de la fórmula según el ejemplo 1 en alcohol estearílico 20 veces etoxilado cuyo resto OH en posición final se reaccionó según la publicación alemana DOS 2.410.861 a un grupo dimetiluretano. El hilado y la elaboración de las 15 fibras se efectua como en el ejemplo 1. Al observarse las fibras bajo el microscopio de luz se aprecian inclusiones fibrilares de los aditivos en las fibras. El diámetro de las fibrillas asciende aproximadamente a 2 µm, su longitud es el promedio superior a 100 µm.

20 EJEMPLO 5.-

25 Caprolactama se polimeriza en una instalación de trabajo continuo a una poliamida-6. La fusión se libera en una etapa de vacío de las partes de bajo peso molecular y se conduce a varias instalaciones de hilado. Una corriente parcial de 1350 g/min llega a un mezclador estático de 120 cm de longitud y 10 cm de diámetro, como se describe en la publicación alemana DAS 2.328.795. Delante del mezclador estático se dosifican 27 g/min de una solución al 10%, calentada a 80°C del antimicótico de la fórmula según el ejemplo 1 en alcohol oleílico 20 veces etoxilado. La fusión se reparte en 9 unidades 30

de hilado, cada vez con una tobera de 126 agujeros. Los hilos salientes se soplan con aire y se enfrían, se preparan y se bobinan a 200 m/min. La elaboración de los hilos se efectúa como en el ejemplo 1b. En el microscopio de luz se aprecian fibrilas como descrito en el ejemplo 4.

EJEMPLO 6.-

De un granulado de polietilentereftalato, que contienen 0,25% en peso de dióxido de titanio y tiene una viscosidad en solución de 0,66, medido según DIN 53.728, se mezclan bajo exclusión de humedad 100 kg en un mezclador oscilante con 200 g de un alcohol estearílico 20 veces etoxilado. En procedimiento análogo al ejemplo 1 se ligan 200 g del antimicótico de la fórmula según el ejemplo 1 sobre la superficie del granulado. El hilado se efectúa en el aparato descrito en el ejemplo 1. Se mantuvieron los siguientes parámetros de ensayo:

Temperatura en el envoltente de la extrusora:	295°C
Presión de fusión:	90 bar
Rendimiento:	11,6 kg/h
Velocidad de extracción:	1000 m/min
Toberas:	4 x 35 agujeros 0,25 mm
Título en bruto:	484 dtex.

Los filamentos se estiraron en una máquina de estirar hilos. La proporción de estirado asciende a 1:4,4. Los hilos de filamento con un título de 110 dtex se dexturizan según el procedimiento de torsión falsa y se elabora a una mercancía tricotada.

EJEMPLO 7.-

Tereftalato de polietileno se funde como des-

Tereftalato de polietileno se funde como descrito en el ejemplo 6. Como descrito en el ejemplo 2 la extrusionadora se ha dispuesto detrás de un mezclador estático. Antes de entrar en el mezclador se le dosifican por minuto y mezclan con la fusión de poliéster 3,86 g de una solución al 15% del antimicótico de la fórmula según el ejemplo 1 en trisnonil-fenil-fosfito. El hilado y la elaboración de los hilos se efectúa como en el ejemplo 6. Bajo el microscopio de luz no se aprecian inclusiones fibrilares.

EJEMPLO 8.-

Tereftalato de polietileno se funde como descrito en el ejemplo 6. La fusión fluye detrás del extrusionador un mezclador dinámico análogo al ejemplo 3. Delante de la entrada en el mezclador se le dosifican 3,90 g de una solución al 10%, calentada a 80°C, del antimicótico de la fórmula según el ejemplo 1 en alcohol estearílico 20 veces etoxilado que según la publicación alemana DOS 2.409.715 contiene en posición final una agrupación dimetiluretano. El hilado y la elaboración se efectúa como descrito en el ejemplo 6.

Con el microscopio de luz se aprecian en los hilos inclusiones fibrilares.

EJEMPLO 9.-

100 partes de cloruro de polivinilo sindiotáctico se disuelven a 140°C en 505 partes en peso de ciclohexanona bajo adición simultánea de 1,5 partes en peso de un estabilizador de estaño orgánico. A esta solución se le agregan 0,1 partes del antimicótico de la fórmula según el ejemplo 1. Después de 10 minutos se filtra la solución de hilado obtenida a 135°C y mediante una bomba de engranajes calentada se prensa a través de la tobera de hilado asimismo calentada. A tra-

vés de la tobera de 300 agujeros con un diámetro de agujero de 0,8 mm se impulsan por minuto 38,5 g de solución. Esto corresponde a 6,35 g de PVC.

El baño de precipitado se compone de una mezcla de un 20% de ciclohexanona, 30% de isopropanol y 50% de agua. La temperatura del baño de precipitación asciende a 60°C. El haz de hilos se extrae de la tobera a 7m/min y se lava intensamente en agua de 60-80°C. Finalmente el haz de hilos se estira en agua hirviendo en proporción 1:3,5 y se seca con aire en circulación de 120°C.

EJEMPLO 10.-

De 280 partes en peso de polvo de poliacrilonitrilo y 720 partes en peso de dimetilformamida se prepara bajo calentamiento a 80°C una solución de hilado. A esta se le agregan 1,40 partes en peso de un compuesto antimicrobrial a emplear según la presente invención de la fórmula según el ejemplo 1. A continuación se agita la solución durante 4 horas hasta que esté clara y estire a hilos. Se hila ésta a través de una tobera de 120 agujeros hacia una cuba de hilado calentada y se bobina a una velocidad de 200 m/min. Los hilos así obtenidos tienen un título de hilado de 32 dtex. Los hilos se estiran en agua hirviendo en proporción 1:2,2 y se seca en forma continua a 160°C. A continuación se rizan los hilos en forma conocida en una cámara de recalcamiento, se cortan y en el vaporizador de tambor tamizador se fijan a 110°C. Se obtienen fibras de mechón con un título de 17 dtex y 100 mm de longitud de mechón.

Determinación de la actividad antimicótica.

En fibras y tapices de muestra aprestados antimicóticamente según la presente invención se realizan ensayos

de anti-infección in vitro con los gérmenes de ensayo Candida albicans y Trichophyton mentagrophytes. El efecto inhibidor antimicótico se comprueba mediante tres distintas disposiciones de ensayo.

5 A) Métodos de ensayo.

Las observaciones a continuación sobre los efectos anti-infección de los aditivos según la presente invención a las fibras se basan en tres disposiciones de ensayo:

- 1) ensayo de difusión de agar,
- 10 2) ensayo de contaminación directa.
- 3) Ensayo de contaminación por transferencia indirecta.

Ref.1) Ensayos de difusión de agar.

Este método de ensayo permite apreciar la liberación de la sustancia activa en medio húmedo como condición previa para un efecto inhibidor o reductor de la contaminación.

Cantidades de 1 kg de fibras, así como trozos de tapices de 2 x 2 cm de longitud de aristas antimicóticamente aprestadas, primeramente sin teñir y después teñidas se colocan en cuencos de Petri conteniendo Nervina agar (composición: 20 60 g de malta de Nervina (5 g de NaCl, 5 g de peptona, 5 g de glicerol con 1 litro de agua) de manera que queden totalmente cubiertos por el sustrato nutriente. Las superficies de los cuencos de Petri así preparados se inyectaron entonces en forma homogénea con la suspensión de gérmenes de Trichophyton 25 mentagrophytes (1 cc de suspensión contiene aproximadamente $3 \cdot 10^5$ gérmenes por placa) así como Candida albicans (1 cc de suspensión contiene aproximadamente $1 \cdot 10^6$ gérmenes por placa). Después de incubar durante 72 o bien 48 horas a 28°C se midieron las zonas de inhibición a esperar en un apresto antimicótico 30 eficaz del material.

Ref.2) Ensayo de contaminación directa.

El ensayo de contaminación directa se efectua en piezas de tapices de muestra de 2 x 2 cm de longitud de aristas impregnando los trozos de tapiz con una suspensión de gérmenes de *Trichophyton mentagrophytes* y *Candida albicans* en solución nutriente (composición; vease 1) y a continuación se colocaron en una cámara húmeda y se incubaron a 28°C durante 144 horas. Un apresto antimicótico eficaz del material del tapiz habría de evitar un crecimiento macroscópicamente visible de los trozos de tapiz impregnados con el sustrato nutriente.

Ref. 3) Ensayo de transferencia de contaminación indirecta.

Este ensayo se ha de considerar como una última etapa de ensayo referida a la realidad, para enjuiciar el efecto protector contra la infección de un aprestado antimicótico de las fibras.

Trozos de muestra de tapiz de 2 x 2 cm de longitud de aristas se humedecieron con 0,2 cc de una suspensión de gérmenes de *Trichophyton mentagrophytes* o bien *Candida albicans* (gérmenes contados: $5 \cdot 10^4$ de *Trichophyton mentagrophytes* $2 \cdot 10^5$ de *Candida albicans*) en solución fisiológica de NaCl y después se secaron lentamente a temperatura ambiente en cuencos de Petri vacíos. Se mantienen así los gérmenes aplicados en forma viviente sobre el material del tapiz, Si después de este tiempo de secado de 5 días se efectua una transferencia de cada trozo de tapiz a cuencos de cultivo frescos conteniendo *Nervina* agar, entonces en el material de tapiz no aprestado o aprestado en forma ética se forman en los puntos de transferencia sus cultivos de los hongos previamente aplicados.

Tanto la subcultivación como también el número de las colonias que se forman es una medida directa para el efecto preventivo contra la infección del apresto. En este ensayo es deseable una prevención de los subcultivos en el punto de transferencia. Esto es indicativo de un efecto fungicida de la sustancia activa incorporada sobre los hongos contaminantes durante y después del tiempo de secado.

B) Resultados:

1) Ensayos de difusión de Agar

a) con fibras

La tabla 3 muestra los resultados de los ensayos de difusión de agar con fibras. Las letras a, b, c, y d a lo largo de los números tienen los siguientes significados:

- a) fibra original
- b) sin fijar, teñida
- c) fijado con vapor saturado a 130°C
- d) fijado con vapor saturado y teñido

Como los ensayos de difusión de agar con fibras no se pueden evaluar cuantitativamente con exactitud se ha seleccionado un significado parcialmente cuantitativo, teniendo los símbolos empleados los siguientes significados:

- neg = ningún efecto inhibitor
- + = ligero efecto inhibitor, inadecuado para una protección contra infección
- ++ = efecto inhibitor adecuado sobre el crecimiento de gérmenes
- +++ = buen efecto
- ++++ = muy buen efecto, zonas de inhibición >40mm.

Tabla 3. Ensayo de difusión de agar con fibras antimicóticamente acabadas .

Fibras obtenidas según el ejemplo nº :		Efecto inhibidor contra		
		<u>Trich. ment.</u>	<u>Cand. alb.</u>	
5	1	a	neg	neg
	c.1	b c d	neg neg neg	neg neg neg
10	1	a	neg	neg
	c.2	b c d	neg neg neg	neg neg neg
15	1	a	++++	+++
		b c d	++++ ++++ +++	++ ++++ ++
20	2	a	+++	+++
		b c d	++ ++++ +++	++ +++ ++
25	3	a	+++	+++
		b c d	++ ++++ +++	+++ +++ ++
30	4	a	++++	++++
		b c d	++++ ++++ ++++	+++ ++++ ++++
30	5	a	++++	+++
		b c d	++++ ++++ +++	+++ ++++ ++
30	6	a	++++	+++
		b	+++	+++
30	7	a	++++	+++
		b	+++	+++

Fibras obtenidas según el ejemplo nº :	Efecto inhibidor contra <u>Trich. ment.</u> <u>Cand. alb.</u>	
8	++++ ++++	++++ +++
9 a b	+++ +++	+++ +++
10 a b	++++ +++	++++ +++
<p>10 b) Con trozos de tapices de ensayo:</p> <p> El resultado descrito de los ensayos de fibras indujo a comprobar algunos tapices de ensayo en comparación con una tanda de ensayos sin aprestar en el ensayo de difusión de agar.</p> <p>15 La figura 1 muestra el resultado de un ensayo de tapiz con fibras que se obtuvieron según el ejemplo 4. Se aprecia claramente el halo inhibidor alrededor de la muestra que contiene antimicótica donde no se aprecia ninguna infección por <i>Trichophyton mentagrophytes</i>. Resultados comparables, así-</p> <p>20 mismo satisfactorios se lograron con <i>Candida albicans</i> como organismos de ensayo. El control sin tratar no aportó en estos gérmenes de ensayo ningún efecto inhibidor (véase la figura 2).</p> <p>25 2) Ensayo de contaminación directa</p> <p> Se efectuaron ensayos de contaminación directa con los tapices de ensayo según el ejemplo 4. Las figuras 3 y 4 muestran los resultados para el germen de ensayo <i>Trichophyton mentagrophytes</i> en la tanda de control y dos tandas de ensayo.</p> <p>30 3) Ensayo de transferencia de contaminación indirecta.</p>		

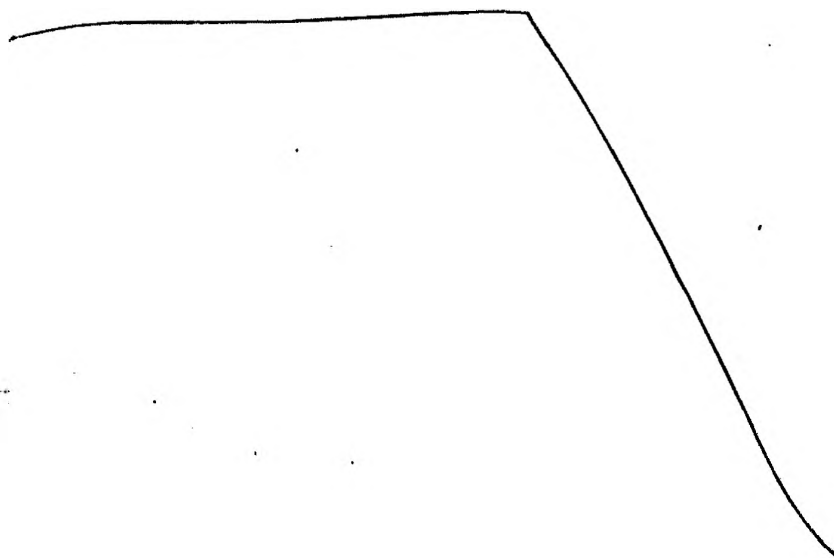
5 La tabla 4 a continuación muestra los resultados obtenidos con tapices con fibras según el ejemplo 4. Las muestras de ensayo en cuestión estaban tanto sin teñir como teñidas. Los ensayos de difusión y de transferencia se muestran juntos debido a su asociación casual.

Tabla 4

Tapiz de ensayo	Ensayo de difusión		Ensayo de transferencia	
	<u>Cand.</u>	<u>alb. Trich.ment.</u>	<u>Cand.</u>	<u>alb. Trich.ment.</u>
10 sin teñir	++++	++++	++++	+++
teñido	++++	+++	++++	+++

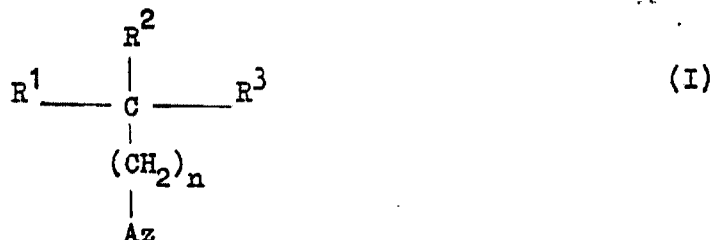
15 Conforme a estos resultados los tapices de ensayo son totalmente eficaces y se pueden considerar como protegidos contra infección.

20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES:

1.-Procedimiento para la obtención de fibras e hilos de efecto antimicótico, de polímeros sintéticos hilables, caracterizado porque un derivado azólico de fórmula general I



donde Az significa un resto imidazol o triazol, en caso dado sustituido, n representa 0 ó 1; R¹ significa hidrógeno, un resto alifático o cicloalifático, en caso dado sustituido, un resto fenilo o piridilo, en caso dado sustituido; R² significa un resto fenilo, en caso dado sustituido, el grupo -X-R⁴ donde X significa oxígeno o azufre y R⁴ es un resto alifático o cicloalifático, en caso dado sustituido, o un resto arilo o aralquilo, en caso dado sustituido; R³ significa un resto fenilo, en caso dado sustituido, un resto alifático o cicloalifático, en caso dado sustituido, un anillo heteroatómico de 5 miembros, en caso dado sustituido, el grupo de un derivado de ácido carboxílico, o el grupo -Y-R⁴ donde Y es un grupo ceto o un derivado funcional del grupo ceto y R⁴ es un resto alifático o cicloalifático, en caso dado sustituido, un resto arilo o aralquilo, en caso dado sustituido; y R² y R³ en el caso de que ambos restos estén por un resto fenilo en caso dado sustituido, están enlazados en la posición o a través de -(CH₂)_m-, con m = 0 hasta 2, -CH = CH-, oxígeno o azufre, se disuelve o dispersa en un disolvente y el polímero

como tal, o disuelto en el mismo disolvente, o en un disolvente diferente, se introduce en la solución o emulsión resultante, o el derivado azólico se disuelve o dispersa en una solución hilable del polímero, y la solución o la emulsión así obtenida se hila.

5

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el derivado azólico correspondiente a la fórmula I en la reivindicación 1 se disuelve en un disolvente y la solución resultante se agrega a una solución hilable de un polímero inmediatamente antes del proceso de hilado en solución.

10

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el derivado azólico de la fórmula general 1 según la reivindicación 1 se agrega y mezcla con un polímero hilable granulado o en forma de polvo, bien como tal o empleando un agente de adhesión o mediante técnica de sinterización y el polímero granulado o en forma de polvo se hila por el procedimiento de hilado en fusión.

15

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el derivado azólico se une empleando un compuesto de óxido polialquilénico con un peso molecular de 400 hasta 20.000, como facilitador de la adhesión, sobre el polímero granulado o pulverulento.

20

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque como facilitador de la adhesión se emplea una estearilamina 20 veces etoxilada, un alcohol oleílico o estearílico 20 hasta 4 veces etoxilado o compuestos de óxido polialquilénico modificados con un grupo dimetiluretano en posición final.

25

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-

30

FIG. 1

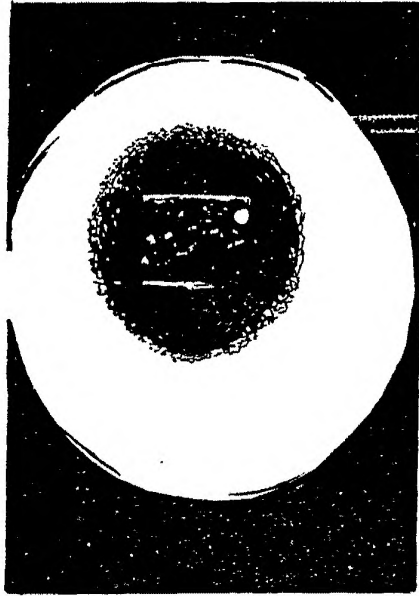
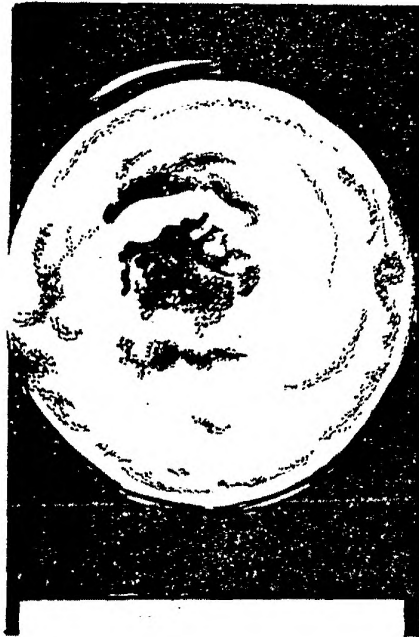


FIG. 2



ESCALA

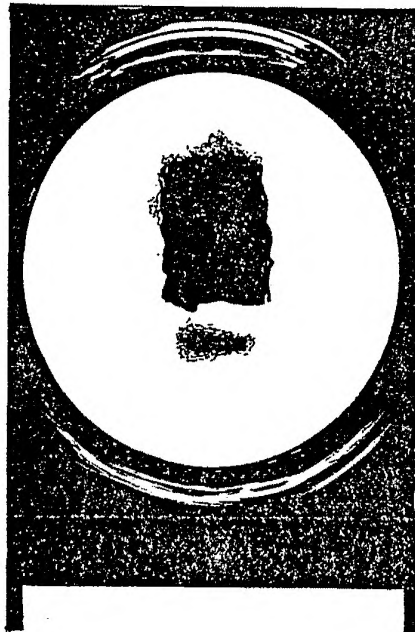
DE 1/20

[Handwritten signature]

FIG. 3



FIG. 2



ES
VARI
1978
Maced
11
1978