

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 810 904**

51 Int. Cl.:

**C08B 15/02** (2006.01)

**C08L 1/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.10.2012 PCT/DE2012/001034**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2013 WO13060321**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2012 E 12791082 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020 EP 2771368**

54 Título: **Procedimiento para la generación de celulosa seca y material que contiene celulosa y productos de celulosa rehinchantes, fabricados mediante este procedimiento**

30 Prioridad:  
**25.10.2011 DE 102011117136**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**09.03.2021**

73 Titular/es:  
**JENACELL GMBH (100.0%)  
Göschwitzer Str. 22  
07745 Jena, DE**

72 Inventor/es:  
**FISCHER, DAGMAR;  
MÜLLER, ASTRID y  
HESSLER, NADINE**

74 Agente/Representante:  
**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 810 904 T3

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

Procedimiento para la generación de celulosa seca y material que contiene celulosa y productos de celulosa rehinchables, fabricados mediante este procedimiento

5 La invención se refiere a un procedimiento para generar fieltros (no tejidos) secos de nanocelulosa, sintetizados por bacterias (fieltros de BNC).

10 Dichos productos de celulosa se refieren, por ejemplo, al uso en el campo de la medicina (por ejemplo, material de implante, apósitos para heridas, material de reemplazo de piel), farmacéutico (por ejemplo, sistemas de soporte de fármacos) y de aplicación técnica (como sistemas de filtros y membranas).

15 De modo generalmente conocido, para estos campos de aplicación se emplean diversos materiales celulósicos y que contienen celulosa (por ejemplo, nanocelulosas), que pueden ser tanto de origen vegetal como bacteriano. La mayoría de los productos de celulosa se usan en forma seca, lo que requiere una capacidad suficiente de rehinchamiento al aplicarse. Para estas aplicaciones es bien sabido que las propiedades de rehinchamiento de los diversos productos celulósicos se ven afectadas negativamente por el secado. Principalmente están en primer plano los cambios estructurales causados por la deshidratación a causa de los procesos de secado.

20 En consecuencia, ya en 1928 R. Weingand (GB 316580 A) describió un tratamiento de celulosa regenerada con una solución de azúcar para obtener las formas especificadas después del secado. Los materiales celulósicos tratados de esta manera permiten posteriormente un hinchamiento reversible. Dado que este procedimiento requiere que se retenga la forma y que el material no se contraiga, en caso de un colapso completo combinado con una contracción no se logra un rehinchamiento completo. Principalmente, el colapso estructural causado por el secado no puede conducir a una restauración completa de la estructura celulósica por medio de este procedimiento de tratamiento. Weingand también señala la necesidad de secar previamente la celulosa, para evitar diluir la solución de azúcar. También por el hecho de que la celulosa regenerada, a causa de la celulosa tipo II (celulosa natural del tipo I), tiene otras propiedades tales como, por ejemplo, el comportamiento de hinchamiento, se excluye la aplicabilidad de este procedimiento a las celulosas naturales.

30 En comparación con esto, varios grupos de trabajo se han dedicado a mejorar y cambiar las propiedades de hinchamiento de las fibras celulósicas individuales. En consecuencia, en 1936 Dreyfus et al. (GB 453302 A) descubrieron que, agregando sales como, por ejemplo, sales de sodio o potasio de ácido fosfórico, ácido acético o ácido cítrico, o de azúcares como, por ejemplo, glucosa o fructosa, la capacidad de hinchamiento de los ésteres celulósicos en soluciones acuosas cambia en el sentido que puedan incrementarse las reacciones de saponificación posteriores con diversos reactivos de amino. Sin embargo, el efecto descrito de la capacidad de hinchamiento se relaciona exclusivamente con el cambio en los ésteres celulósicos modificados químicamente que se usan para derivaciones adicionales.

40 La patente GB 409916 A describe que mezclas de fibras o hilos diferentes basados en derivados celulósicos, principalmente en acetato de celulosa, forman agregados cuando se hinchan en soluciones acuosas calientes. Mediante el uso de sales como, por ejemplo, el fosfato o el cloruro de sodio o potasio, pero también de sustancias de acción osmótica, se evita la formación de agregados y promueven una apariencia uniforme y brillante. Sin embargo, los usuarios encontraron que el uso de azúcares no tenía influencia en la capacidad de hinchamiento de los derivados celulósicos.

50 En contraste con esto, cuando se usan soluciones de azúcar altamente concentradas o soluciones de cloruro de calcio al 20%, W. Stahl y P. Kraus (DE 585272 A) hablan de un reactivo de deshidratación de derivados celulósicos que favorece la agregación de espacios huecos entre las fibras celulósicas.

Todos los procedimientos descritos para aumentar las propiedades de hinchamiento se basan en derivados celulósicos y no en materiales celulósicos puros y naturales. Además, en estas investigaciones no se tuvieron en cuenta un secado posterior ni un nuevo rehinchamiento.

55 Además de los materiales celulósicos conocidos en general, en los últimos años han ganado importancia ante todo las nanocelulosas. Gracias a sus estructuras a nanoescala, tienen propiedades innovadoras en comparación con celulosas anteriores, como una gran superficie interna y una capacidad de hinchamiento muy alta. También para una amplia aplicación de estas celulosas especiales, que incluyen nanocelulosa sintetizada de modo bacteriano (BNC), es de gran interés un secado con un competo rehinchamiento posterior.

60 El secado de BNC y de materiales que contienen BNC mediante diversos procedimientos es generalmente conocido, aunque la estructura de BNC cambia, principalmente como resultado del secado al aire o el prensado en caliente.

65 El BNC es, en su estado húmedo nativo, un hidrogel que, cuando se seca al aire, sufre un colapso estructural que se caracteriza por procedimientos de queratinización en la superficie, por la agregación de fibras individuales, por una disminución en el número de poros y por la contracción de poros (C. Clasen, B. Sultanova, T. Wilhelms, P. Heisig, W.-

M. Kulicke: Effects of Different Drying Processes on the Material Properties of Bacterial Cellulose Membranes [Efectos de diferentes procedimientos de secado sobre las propiedades materiales de las membranas celulósicas bacterianas], *Macromol. Symp.* 244, 2006, 48-58; N. Hessler: Synthese von quellbarer sowie kurzketziger Bakteriencellulose [Síntesis de celulosa bacteriana rehinchable y de cadena corta, Instituto de Química Orgánica y Macromolecular, Universidad de Friedrich-Schiller, Jena, 2004].

La liofilización se ha establecido en la literatura como un procedimiento de secado para materiales de BNC (por ejemplo, N. Hessler, D. Klemm: Alteration of bacterial nanocellulose structure by *in situ* modification using polyethylene glycol and carbohydrate additives [Alteración de la estructura de nanocelulosa bacteriana por modificación *in situ* utilizando aditivos de polietilenglicol y carbohidratos], *Celulosa* 16, 2009, 899-910; M. Seifert, S. Hesse, V. Kabrelian, D. Klemm: Controlling the water content of never dried and reswollen bacterial cellulose by the addition of water-soluble polymers to the culture medium [Control del contenido de agua de celulosa bacteriana nunca secada y rehinchada mediante la adición de polímeros solubles en agua al medio de cultivo], *J. Polym. Sci., Parte A: Polym. Chem.* 42, 2004, 463-470), el secado al aire, entre otros, también como un procedimiento con aire caliente, (por ejemplo, U. Udhardt, S. Hesse, D. Klemm: Analytical Investigations of Bacterial Cellulose [Investigaciones analíticas de celulosa bacteriana], *Macromol. Symp.* 223, 2005, 201-212; H.-P. Fink, H. J. Purz, A. Bohn, J. Kunze: Investigation of the Supramolecular Structure of Never Dried Bacterial Cellulose [Investigación de la estructura supramolecular de la celulosa bacteriana nunca secada], *Macromol. Symp.* 120, 1997, 207-217; C. Clasen, B. Sultanova, T. Wilhelms, P. Heisig, W.-M. Kulicke: Effects of Different Drying Processes on the Material Properties of Bacterial Cellulose Membranes [Efectos de diferentes procedimientos de secado en las propiedades del material de las membranas de celulosa bacteriana], *Macromol. Symp.* 244, 2006, 48-58), el secado en puntos críticos (por ejemplo, F. Liebner, E. Haimer, M. Wendland, M.-A. Neouze, K. Schluffer, P. Miethe, T. Heinze: A. Potthast, T. Rosenau, Aerogels from Unaltered Bacterial Cellulose: Application of scCO<sub>2</sub> Drying for the Preparation of Shaped, Ultra-Lightweight Cellulosic Aerogels [Aerogeles de celulosa bacteriana inalterada: aplicación de secado con scCO<sub>2</sub> para la preparación de aerogeles celulósicos ultraligeros moldeados], *Macromol. Biosci.* 10, 2010, 349-352) y secado al vacío (N. Hessler: Synthese von quellbarer sowie kurzketziger Bakteriencellulose [Síntesis de celulosa bacteriana rehinchable y de cadena corta], Instituto de Química Orgánica y Macromolecular, Friedrich-Schiller- Universidad de Jena, 2004).

Con respecto al mejor rehinchamiento posible del material de BNC seco, a menudo se busca un alto nivel de preservación de la estructura cuando se utilizan los diferentes procedimientos de secado. En tal caso, describe la liofilización es descrita como un procedimiento con la mayor retención de estructura por parte de Hessler (N. Hessler: Synthese von quellbarer sowie kurzketziger Bakteriencellulose [Síntesis de celulosa bacteriana rehinchable y de cadena corta], Instituto de Química Orgánica y Macromolecular, Universidad Friedrich Schiller Jena, 2004) y de Klemm et al. (D. Klemm, D. Schumann, U. Udhardt, S. Marsch: Bacterial synthesized cellulose - artificial blood vessels for microsurgery [Celulosa bacteriana sintetizada - vasos sanguíneos artificiales para microcirugía], *Prog. Polym. Sci.* 26, 2001, 1561-1603) y, por lo tanto, como un procedimiento de secado suave, que es superior al secado al aire con respecto a la preservación de la estructura nativa del polímero. Sin embargo, en la liofilización también ocurren parcialmente agregaciones estructurales (C. Clasen, B. Sultanova, T. Wilhelms, P. Heisig, W.-M. Kulicke: Effects of Different Drying Processes on the Material Properties of Bacterial Cellulose Membranes [Efectos de diferentes procedimientos de secado en las propiedades del material de las membranas de celulosa bacteriana], *Macromol. Symp.* 244, 2006, 48-58), por lo que solo se logra un rehinchamiento reducido (entre otros, M. Seifert, S. Hesse, V. Kabrelian, D. Klemm: Controlling the water content of never dried and reswollen bacterial cellulose by the addition of water-soluble polymers to the culture medium [Controlando el contenido de agua de celulosa bacteriana nunca secada y rehinchada mediante la adición de polímeros solubles en agua al medio de cultivo], *J. Polym. Sci., Parte A: Polym. Chem.* 42, 2004, 463-470). Liebner et al. describen el secado por punto crítico mediante la acción del dióxido de carbono supercrítico a 40°C y 100 bar. (F. Liebner, E. Haimer, M. Wendland, M.-A. Neouze, K. Schluffer, P. Miethe, T. Heinze: A. Potthast, T. Rosenau: Aerogels from Unaltered Bacterial Cellulose: Application of scCO<sub>2</sub> Drying for the Preparation of Shaped, Ultra-Lightweight Cellulosic Aerogels [Aerogeles de celulosa bacteriana inalterada: aplicación de secado con scCO<sub>2</sub> para la preparación de aerogeles celulósicos ultraligeros moldeados], *Macromol. Biosci.* 10, 2010, 349-352). El material tratado de esta manera, de modo similar a las muestras liofilizadas, solo tiene una pequeña masa residual, pero después del secado por punto crítico muestra marcados cambios estructurales en el material de red de fibra, los cuales se caracterizan, entre otras cosas, por la formación de un sistema macroporoso con diámetros de poro de hasta 100 µm. Hessler (N. Hessler: Synthese von quellbarer sowie kurzketziger Bakteriencellulose [Síntesis de celulosa bacteriana rehinchable y de cadena corta, Instituto de Química Orgánica y Macromolecular, Friedrich-Schiller-University Jena, 2004) realizó una evaluación por medio de microscopio electrónico de barrido de muestras secadas al vacío a 60°C en cabina de secado con respecto a los cambios estructurales presentados en el material seco obtenido y no se obtuvieron diferencias en comparación con el secado al aire también realizado. Se observaron queratinizaciones y agregación de fibras durante el secado descrito tanto al aire como al vacío.

En resumen, se puede manifestar que en todos los procedimientos de secado mencionados anteriormente hay pérdidas estructurales debido a cambios en la porosidad nativa y la estructura de los poros, así como agregaciones de las fibras de polímero (incluso con la liofilización descrita como un procedimiento suave, a veces ocurren agregaciones, aunque en menor medida que con el secado al aire). Dichas pérdidas estructurales reducen la capacidad de rehinchamiento del material después del secado.

El secado también está asociado con un gran gasto en términos de costes, materiales y tiempo (sistemas de liofilización, bombas de vacío, gabinetes térmicos). Otra desventaja que resulta de los procedimientos de secado mencionados con respecto al uso del material como un sistema soporte de fármacos es el estrés térmico y / o mecánico en las sustancias farmacéuticas y auxiliares usadas gracias al secado.

Los expertos aún no conocen un procedimiento para el secado que permita la mayor retención posible de la estructura con tiempo y rentabilidad simultáneos.

La falta de estabilización de las nanofibras por el agua durante el secado modificador de estructura conduce a la agregación de las micro-(nano-)fibras, lo que a su vez conduce a una remodelación del sistema de poros. Estos cambios estructurales dificultan la penetración y absorción de agua en la red de BNC. Con esto se logra que BNC sea fácilmente rehinchable en la dicha forma secada al aire y sin una reducción significativa en la absorción de agua (C. Clasen, B. Sultanova, T. Wilhelms, P. Heisig, W.-M. Kulicke: Effects of Different Drying Processes on the Material Properties of Bacterial Cellulose Membranes [Efectos de diferentes procedimientos de secado en las propiedades materiales de las membranas de celulosa bacteriana], *Macromol. Symp.* 244, 2006, 48-58; D. Klemm, D. Schumann, U. Udhardt, S. Marsch: Bacterial synthesized cellulose - artificial blood vessels for microsurgery [Celulosa sintetizada bacteriana - vasos sanguíneos artificiales para microcirugía], *Prog. Polym. Sci.* 26, 2001 1561-1603; N. Hessler: Synthese von quellbarer sowie kurzketziger Bakteriencellulose [Síntesis de celulosa bacteriana rehinchable y de cadena corta], Institut für Organische und Makro-molekulare Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2004).

Además de los intentos ya descritos para modificar los derivados celulósicos de origen vegetal, se han realizado experimentos por medio de un diferente tratamiento de BNC y de otros materiales que contienen nanocelulosa para mantener la capacidad de rehinchamiento del material después de realizar el secado y controlar el contenido de agua de las muestras obtenidas durante la síntesis.

La adición *in situ* de diferentes agentes conduce a cambios estructurales y, por lo tanto, a diferentes contenidos de agua en las muestras obtenidas. De esta manera Seifert et al. (M. Seifert, S. Hesse, V. Kabrelian, D. Klemm: Controlling the water content of never dried and reswollen bacterial cellulose by the addition of water-soluble polymers to the culture medium [Control del contenido de agua celulosa bacteriana nunca secada y rehinchada mediante la adición de polímeros solubles en agua al medio de cultivo], *J. Polym. Sci., Parte A: Polym. Chem.* 42, 2004, 463-470) describen el posible control del contenido de agua de BNC liofilizado húmedo y rehinchado mediante la adición de carboximetilcelulosa (CMC), metilcelulosa (MC) y alcohol polivinílico (PVA) al medio de cultivo, que en el caso de la adición de CMC y de MC condujo a un mayor contenido de agua en las muestras examinadas, mientras que una adición de PVA comparable tuvo como consecuencia menores contenidos de agua (retención de agua reducida).

Sin embargo, este procedimiento proporciona compuestos BNC con una estructura de red modificada, que se caracteriza por la incorporación de los polímeros solubles en agua en la red de fibras o una influencia en la formación de BNC por los aditivos utilizados, y requiere pasos de purificación más complejos del material obtenido, basado en un contenido de nitrógeno encontrado por análisis elemental. La etapa de liofilización discutida también conduce a una capacidad reducida de absorción de agua, que se muestra por el contenido de agua generalmente más alto de las muestras de partida húmedas en comparación con las muestras liofilizadas rehinchadas examinadas.

Hessler y Klemm (N. Hessler, D. Klemm: Alteration of bacterial nanocellulose structure by *in situ* modification using polyethylene glycol and carbohydrate additives [Alteración de la estructura de la nanocelulosa bacteriana por modificación *in situ* utilizando polietilenglicol y aditivos de carbohidratos], *Cellulose* 16, 2009, 899-910) también encontraron al agregar, entre otros, CMC, MC y derivados del almidón al medio de cultivo, cambios estructurales de la red de BNC, así como también una influencia en la formación de la red y la posibilidad de rehinchar las muestras liofilizadas.

Tomados en conjunto, los procedimientos descritos de control de rehinchamiento agregando aditivos al medio de fermentación conducen a un cambio en la red de BNC nativa. Al mismo tiempo, la liofilización utilizada también provoca pérdidas estructurales que se reflejan en una pérdida parcial de absorción de agua debido a la liofilización y, por lo tanto, en una capacidad reducida de retención de agua de la BNC rehinchada y liofilizada en comparación con la BNC húmeda (M. Seifert, S. Hesse, V. Kabrelian, D. Klemm: Controlling the water content of never dried and reswollen bacterial cellulose by the addition of water-soluble polymers to the culture medium [Control del contenido de agua de celulosa bacteriana nunca secada y rehinchada mediante la adición de polímeros solubles en agua al medio de cultivo], *J. Polym. Sci., Parte A: Polym. Chem.* 42, 2004, 463-470).

Además, B. Wei et al. (B. Wei, G. Yang, F. Hong: Preparation and evaluation of a kind of bacterial cellulose dry films with antibacterial properties [Preparación y evaluación de un tipo de películas secas de celulosa bacteriana con propiedades antibacterianas], *Carbohydrate Polymers*, 84 (1), 2011, 533-538) que mediante la introducción de un tensoactivo catiónico también puede aumentar la capacidad de hincharse de la BNC seca mediante el tratamiento previo con una solución de cloruro de benzalconio y posterior liofilización. Sin embargo, este también es un procedimiento que cambia la estructura, en el cual adicionalmente se debe evaluar el esfuerzo y la influencia por una liofilización doble como desventajosos con respecto a un secado eficiente, que ahorre tiempo y costes y que sea suave para el material.

- 5 Sin embargo, una modificación química de la BNC por eterificación de los grupos OH presentes también conduce a un cambio en el comportamiento de hinchamiento. En consecuencia, la hidroxipropil-BNC resultante como un composite con una película de politetrafluoroetileno (PTFE) tiene un comportamiento de rehinchamiento incrementado después del secado al aire (CN 101591448 A). Esto puede explicarse por la introducción de los grupos éter, que aumenta la absorción de agua debido a la mayor solubilidad.
- 10 En este procedimiento, sin embargo, se obtiene una celulosa modificada químicamente, que está sujeta a cambios estructurales adicionales debido al secado por ventilador utilizado en este procedimiento (formación de película). Al mismo tiempo, los parámetros descritos para la modificación química y el secado no permiten que se agregue ningún aditivo al material antes o durante el procedimiento de secado sin una pérdida de estabilidad y eficacia de los aditivos opcionalmente introducidos, como los medicamentos, por ejemplo.
- 15 La necesidad de secar el material de muestra, que está húmedo en su estado nativo, surge de los requisitos para el material de muestra durante su uso, transporte y almacenamiento. Tanto el manejo más fácil de la muestra de materiales de BNC secos, la mayor estabilidad de las muestras secas durante períodos de almacenamiento más largos (menor susceptibilidad microbiana) y el menor esfuerzo en términos de material y costes para un embalaje correspondiente de BNC húmeda destacan la necesidad de un procedimiento de secado adecuado con posibilidad de rehinchamiento. Para requisitos especiales de aplicación como, por ejemplo, el uso del material en vendajes para heridas que supuran, adicionalmente se producen unas necesidades particulares para controlar el contenido de humedad con el fin de hacer posible una adecuada absorción de líquido proveniente del ambiente (por ejemplo, exudado de heridas) sin resecar. Al mismo tiempo, debe garantizarse que cuando se utiliza BNC se puedan preservar y restaurar en la mayor medida posible, sin restricción significativa, las propiedades materiales ventajosas de los hidrogeles, que están húmedos en su estado nativo tales como, entre otras, una mayor estabilidad, superficies lisas y liberación rápida de ingrediente activo. Sin embargo, dado que los procedimientos de secado previos (incluso con un secado suave) conducen a una pérdida de estructura del material y, por lo tanto, a un hinchamiento obstaculizado, se producen considerables desventajas con respecto al rehinchamiento para la aplicación de muestras tratadas de esta manera.
- 20 Por lo tanto, la invención se basa en el objetivo de secar fieltros de BNC con el menor esfuerzo posible en términos de tiempo y gasto técnico-económico sin dañar la celulosa y sin pérdida de estabilidad y eficacia de cualquier sustancia aditiva, por ejemplo, productos farmacéuticos y, si es necesario, rehincharse casi por completo hasta recobrar la estructura y consistencia originales.
- 25 De acuerdo con la invención, este objetivo se logra mediante un procedimiento para generar fieltros secos de BNC, en el que el fieltro de BNC se expone al efecto de un enlazador de humedad; más precisamente, a una solución osmótica e/o higroscópicamente activa, y se seca después de su acción adsorbente.
- 30 Dicho tratamiento da como resultado productos celulósicos secos que tienen sustancias activas osmóticamente y/o higroscópicamente de dicho enlazador de humedad seco, adsorbido en la estructura de la celulosa o del material que contiene celulosa con el propósito de hincharla con una restauración casi completa de la estructura y consistencia de la celulosa original. El hinchamiento puede tener lugar de manera tanto anisotrópica (aumento de espesor solamente), como isotrópica (aumento de todos los parámetros de espesor, anchura).
- 35 Como enlazador de humedad se puede usar una solución osmótica e/o higroscópicamente eficaz, principalmente sacáridos individuales, sales, sustancias que contienen sacáridos o similares a sacáridos, óxidos de polietileno, una combinación de diferentes representantes de estos grupos de sustancias que se unen a la humedad y/o una combinación de uno y/o más representantes de estos grupos de sustancias que se unen a la humedad con uno o más tensioactivos y/o uno o más conservantes.
- 40 Además de las propiedades higroscópicas y/u osmóticas, las sustancias contenidas en las soluciones de enlace de humedad también pueden actuar, por ejemplo, como crioprotectores, agentes de hinchamiento, plastificantes y potenciadores de la viscosidad.
- 45 La solución de enlace de humedad tiene una concentración de sustancias osmóticamente activas y/o higroscópicas del 0,01% hasta la concentración de saturación, preferiblemente del 5 al 20%.
- 50 Después de la acción de dicho enlazador de humedad, el fieltro de BNC se seca de modo arbitrario e independientemente del, así llamado, colapso estructural (es decir, cambio o pérdida estructural).
- 55 Sorprendentemente, se ha demostrado que con la dicha acción del enlazador de humedad se puede llevar a cabo cualquier secado y, principalmente, con poco esfuerzo (incluso con un cambio estructural conocido per se) y, sin embargo, si es necesario, es posible un rehinchamiento casi completo del fieltro de BNC.
- 60 La acción de la solución de enlace de humedad se efectúa sumergiendo el fieltro de BNC que se someterá al efecto de adsorción de la misma en la solución de enlace de humedad o rociando, goteando, untando o regando.
- 65

Debido a las propiedades osmóticas y/o higroscópicas del enlazador de humedad utilizado, la humedad se adsorbe en la estructura de BNC y en la superficie del fieltro de BNC, dependiendo del agente utilizado; las cadenas individuales de celulosa de la red se mantienen a distancia entre sí durante el secado y, por lo tanto, evitan de manera flexible una agregación de fibras.

Las sustancias enlazadas por adsorción a las fibras de BNC durante la incubación recubren las hebras individuales de BNC durante el secado al aire mediante una película delgada de agua asociada con la sustancia respectiva y, por lo tanto, evitan la agregación de las hebras individuales de BNC. Se evita así una queratinización del polímero durante el secado al aire.

Las sustancias cristalinas depositadas o incrustadas en la superficie o en las capas externas del fieltro se disuelven solo al introducirse en el medio de hinchamiento, ya que el contacto prolongado con el aire exterior en estas áreas de polímero también puede conducir a un resecaimiento mayor que dentro del fieltro. Al colocarse en el medio de rehinchamiento, los cristales secos o las sustancias no cristalinas que se encuentran en la superficie del fieltro se rodean rápidamente de agua y se disuelven (si desde el principio no están rodeados ya por una película de agua) y de esta manera hacen posible que el agua fluya hacia el interior de la estructura de fieltro y se rehinche rápidamente.

Además, la invención logra una mayor flexibilidad de las cadenas celulósicas del material seco de BNC, lo que a su vez favorece el rehinchamiento.

De esta forma, se evita un, así llamado, colapso estructural durante el secado y la estructura natural de los poros y la porosidad (cantidad y tamaño de poros) de la BNC se conservan en gran medida gracias al enlazador de humedad introducido. Se produce la estabilización de las distancias entre las fibras en el composite de polímero de BNC.

De esta manera se hace posible una adsorción de agua por efectos capilares (capilaridad del polímero seco) manteniendo los poros y una formación más rápida de enlaces puentes de hidrógeno dentro de la red del polímero por medio del enlazador de humedad introducido.

Durante el rehinchamiento de los fieltros secados, la higroscopicidad y la actividad osmótica del enlazador de humedad conducen a una mayor afluencia de agua hasta que se logra un equilibrio de concentración entre la sustancia en el fieltro y la sustancia en el medio de rehinchamiento y, por lo tanto, disminuye la presión osmótica causada por la sustancia introducida.

Descripción general de los enlazantes de humedad utilizados:

- sustancias higroscópicas (que atraen agua)
- sustancias osmóticamente activas (efecto osmótico, que atrae agua)
- grupos hidroxilo hidrofílicos, higroscópicos, también numerosos
- sustancias polares
- buena a muy buena solubilidad

La invención se explicará a continuación más detalladamente por medio de ejemplos de realización representados en el dibujo.

Se muestra en:

Figura 1: Diagrama esquemático de las fases para el tratamiento de celulosa o material que contiene celulosa para secar y rehinchar después del proceso de cultivo.

Figura 2: Diagrama esquemático de las fases para el tratamiento de celulosa o material que contiene celulosa para secar y rehinchar durante el proceso de cultivo.

Figura 3: Capacidad de recuperación (porcentaje) dependiendo del enlazador de humedad utilizado (glucosa o cloruro de magnesio)

Figura 4: Capacidad de recuperación (porcentaje) dependiendo de un conservante utilizado además del enlazador de humedad (glucosa y cloruro de benzalconio) o de una combinación de un conservante y un tensioactivo utilizado además del enlazador de humedad (glucosa y cloruro de benzalconio y Tween 80)

Figura 5: Curva de tensión / compresión de un fieltro secado al aire, tratado según la invención después de rehinchamiento en comparación con una muestra estándar húmeda no tratada (control negativo).

La Figura 1 muestra las fases para el tratamiento de celulosa o de material que contiene celulosa para secar y rehinchar después del procedimiento de cultivo. Una celulosa 1 (en lo sucesivo, el término generalmente también incluye materiales que contienen celulosa) se transforma en material seco 3 en un procedimiento de tratamiento y secado 2. Si es necesario, el material seco 3 se transforma nuevamente en material 5 rehinchado nuevamente durante un procedimiento de rehinchamiento 4. El procedimiento de tratamiento y secado 2 incluye la acción según la invención de un enlazador de humedad, no mostrado en la Figura 1 como, por ejemplo, un sacárido, en la celulosa 1, después de lo cual el secado de la celulosa 1 tratada de esta manera se lleva a cabo con el resultado del material seco 3 mostrado.

El tratamiento de la celulosa según la invención también puede tener lugar en su procedimiento de cultivo durante su preparación, como se muestra en la descripción general de la Figura 2. Durante un cultivo 6 se prepara celulosa 7 que ya se ha expuesto al efecto según la invención de un enlazador de humedad, que tampoco se muestra aquí, tal como, por ejemplo, un sacárido. El término celulosa 7, como el término celulosa 1, a partir de ahora también incluye generalmente materiales que contienen celulosa. La celulosa 7 se somete a un procedimiento de secado 8, cuyo resultado es el material seco 3 ya mostrado en la Figura 1. Si es necesario, a su vez este puede transformarse nuevamente en el material rehinchado 5 en dicho procedimiento de rehinchamiento 4 (véase Figura 1).

Ejemplo de realización 1:

Procedimiento de secado estándar y rehinchamiento

Este ejemplo describe la generación de acuerdo con la invención de muestras de celulosa seca y su capacidad de rehincharse usando fieltros que se componen de nanocelulosa bacteriana.

Los fieltros se incubaron cada uno en 10 ml de solución de tratamiento al 10%, que se componía respectivamente de un enlazador de humedad, durante 24 h a temperatura ambiente y con agitación suave (70 rpm). Luego se retiraron los fieltros de la solución de tratamiento y se secaron al aire hasta obtener una masa constante. Los fieltros secos se rehincharon, cada uno, en 20 ml de agua para propósitos de inyección o amortiguadores acuosos alternativos nuevamente a 70 rpm. Usando este procedimiento, en las mismas condiciones los fieltros se trataron respectivamente con glucosa por un lado y cloruro de magnesio como enlazador de humedad por el otro, y se compararon con un control negativo que consistía en un fieltro que se trató solo con agua para propósitos de inyección sin enlazador de humedad. La masa de fieltro (no tejida) resultante después de 168 h de rehinchamiento se señaló como una medida de la capacidad de rehinchamiento y la capacidad de recuperación de los fieltros como un porcentaje de la masa inicial de la muestra antes del secado. Los resultados se muestran en la Figura 3 como una comparación de la capacidad de recuperación de los fieltros tratados con glucosa y cloruro de magnesio como enlazador de humedad en comparación con el control negativo. Después de 168 horas de rehinchamiento, los fieltros tratados con enlazador de humedad mostraron un poder de rehinchamiento aproximadamente 29 veces mayor en el caso de fieltros tratados con glucosa tratada y un poder de rehinchamiento de aproximadamente 36 veces mayor para los fieltros tratados con cloruro de magnesio y, por lo tanto, una capacidad de rehinchamiento esencialmente más fuerte. Esto da como resultado una capacidad de recuperación del 65% para los fieltros tratados con glucosa y una capacidad de recuperación del 81% para los fieltros tratados con cloruro de magnesio en comparación con una capacidad de recuperación significativamente menor del 2% para el control negativo. Esto muestra la mayor capacidad de rehinchamiento, obtenida mediante el procedimiento descrito, de los fieltros tratados con un enlazador de humedad de acuerdo con la invención.

Ejemplo de realización 2

Adición de conservantes y tensioactivos.

Este ejemplo muestra la generación, de acuerdo con la invención, de muestras de celulosa seca y su capacidad de rehinchamiento utilizando fieltros que se componen de nanocelulosa bacteriana con la adición de un conservante o una combinación de un conservante y un tensioactivo.

Los fieltros se trataron se secaron y se volvieron a hinchar mediante el procedimiento descrito en el ejemplo de realización 1 en las mismas condiciones con glucosa como enlazador de humedad; la solución de tratamiento contiene diferentes aditivos además del enlazador de humedad. Por lo tanto, por un lado, se añadió cloruro de benzalconio (0,03%) como conservante y, por otro lado, una combinación de cloruro de benzalconio (0,03%) y Tween 80 (0,5%) como tensioactivo a la solución de tratamiento que contiene el enlazador de humedad y se examinaron los fieltros tratados de acuerdo con la invención en las mismas condiciones.

La Figura 4 muestra la comparación de la capacidad de recuperación de los fieltros, obtenida en las mismas condiciones después del secado y el rehinchamiento descritos, que fueron expuestos a la solución de tratamiento que consistía en el enlazador de humedad glucosa y el conservante cloruro de benzalconio, en comparación con fieltros que se trataron con la solución de tratamiento consistente en el enlazador de humedad glucosa y una combinación del conservante mencionado y el tensioactivo Tween 80. Después de 168 horas de rehinchamiento de los fieltros

secos, para los fieltros tratados con la combinación de glucosa y cloruro de benzalconio resultó una capacidad de recuperación del 67% y para los fieltros tratados con la combinación de glucosa, cloruro de benzalconio y Tween 80 resultó una capacidad de recuperación del 75%. En comparación con la capacidad de recuperación del 65% que se muestra en la Figura 3 para los fieltros que se trataron usando una solución de tratamiento con glucosa como enlazador de humedad sin más aditivos y en las mismas condiciones, para los fieltros que fueron tratados incluyendo los aditivos mencionados resultó una capacidad de rehinchamiento ligeramente mayor.

Ejemplo de realización 3:

10 Resistencia a la compresión

Este ejemplo muestra cómo puede modificarse la resistencia a la compresión de un fieltro hecho de nanocelulosa bacteriana tratada según la invención. El fieltro se trató mediante el procedimiento descrito en el ejemplo de realización 1 con glucosa como enlazador de humedad, se secó y se rehinchó y en las mismas condiciones se comparó con un fieltro estándar húmedo no tratado, que fungía como control negativo. La medición de la resistencia a la compresión de las muestras descritas se realizó de acuerdo con DIN EN ISO 604:2002.

La Figura 5 muestra la evaluación de las curvas de estrés/compresión para el fieltro tratado con glucosa según la invención después del rehinchamiento en comparación con el control negativo no tratado. A la misma tensión, para el fieltro tratado con glucosa resultó una compresión más baja que para el fieltro no tratado que fungía como control negativo. El resultado de la muestra tratada de acuerdo con la invención con glucosa como enlazador de humedad fue, por lo tanto, una mayor resistencia a la compresión o una mayor capacidad de retención de agua relacionada con la estructura en comparación con el control negativo no tratado.

25 Lista de los signos de referencia utilizados.

1,7 - celulosa

30 2 - procedimiento de tratamiento y de secado

3 - material seco

4 - procedimiento de rehinchamiento

35 5 - material rehinchado

6 - cultivo de celulosa 7

8 - procedimiento de secado

40

9 - glucosa

10 - control negativo

45

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para generar fieltros secos de nanocelulosa sintetizada de modo bacteriano (fieltros de BNC), en el que el fieltro de BNC se expone al efecto de adsorción de un enlazador de humedad y se seca después de su acción adsorbente, en cuyo caso se utiliza una solución osmótica y/o higroscópicamente eficaz en calidad de enlazador de humedad, caracterizado porque la solución de enlace de humedad se usa en una concentración de sustancias osmóticamente y/o higroscópicamente activas de 0.01% hasta la concentración de saturación y porque el fieltro de BNC que se expone a la acción adsorbente de la solución de enlace de humedad se sumerge en la solución de enlace de humedad o se rocía, gotea, unta o riega con la solución de enlace a humedad.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la solución osmótica y/o higroscópicamente eficaz como enlazador de humedad contiene principalmente sacáridos individuales, sales, sustancias que contienen sacárido o similares a sacárido, óxidos de polietileno, una combinación de diferentes representantes de estos grupos de sustancias de enlace de humedad y/o una combinación de uno y/o varios representantes de estos grupos de sustancias que se enlazan a la humedad con uno o más tensioactivos y/o uno o más conservantes.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para influir aún más en el comportamiento del rehinchamiento se usa una solución que contiene tensioactivo y/o conservante además del enlazador de humedad.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la solución de enlace de humedad se usa en una concentración de sustancias osmóticamente activas y/o higroscópicas del 5-20%.
- 25 5. Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque los tensioactivos y/o conservantes utilizados en combinación con la solución osmótica y/o higroscópicamente activa se usan en una concentración de 0,01% hasta la concentración de saturación, preferiblemente de 0,01 a 10 %.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el fieltro de BNC tratado con el enlazador de humedad se seca al aire.
- 30 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fieltro de BNC tratado con el enlazador de humedad se seca al vacío.

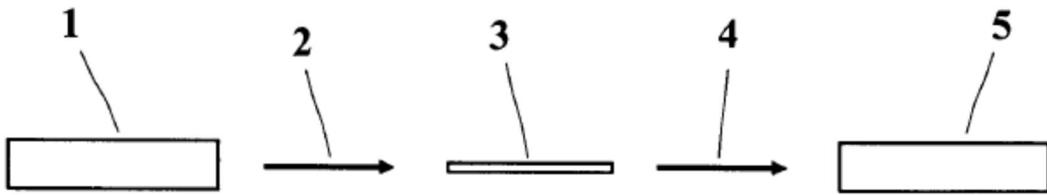


Fig. 1

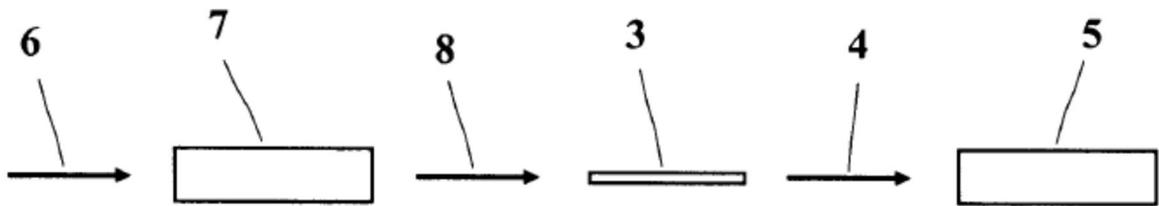


Fig. 2

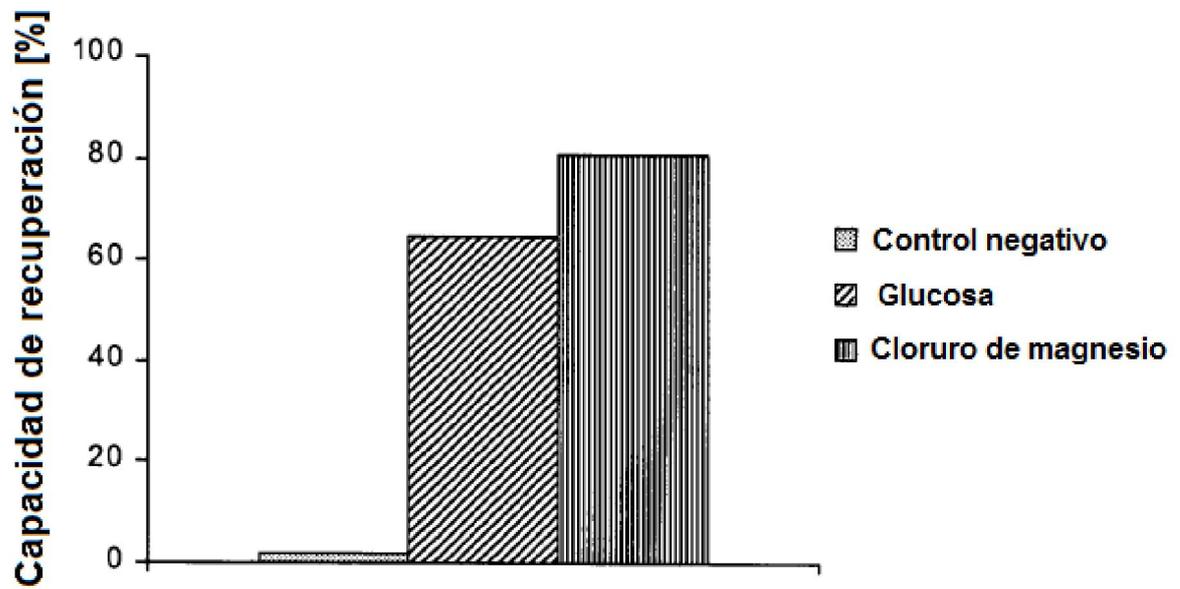


Fig. 3

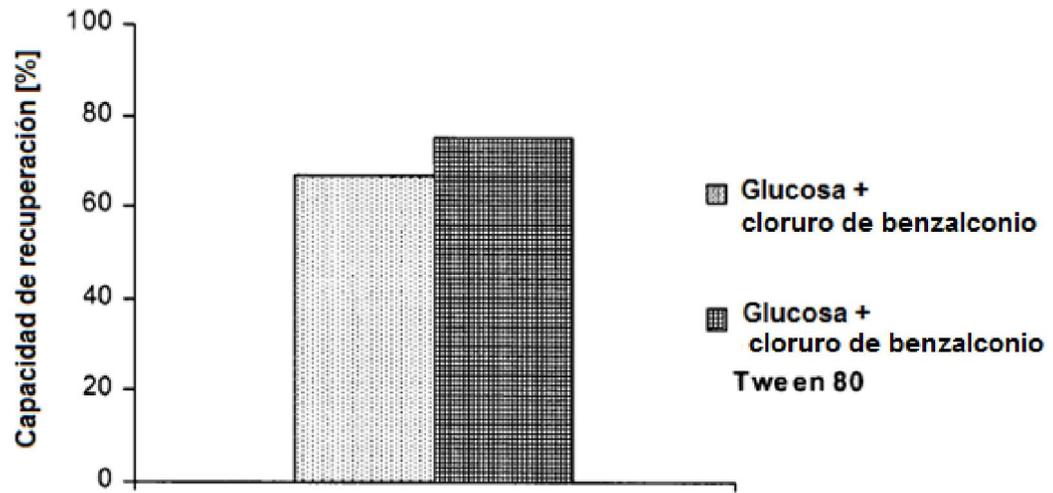


Fig. 4

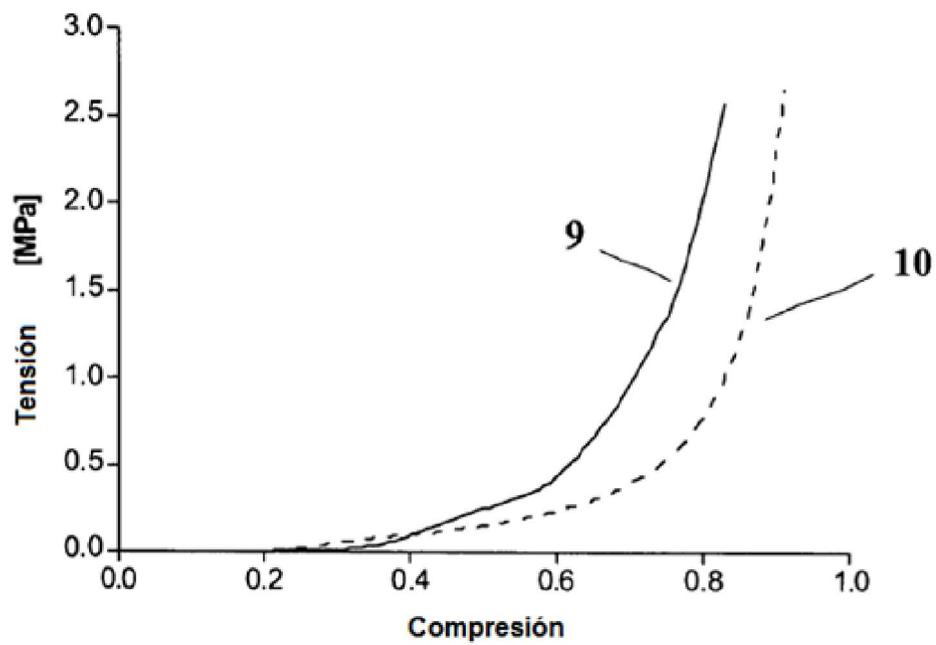


Fig. 5