

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

INSTITUTO DE INGENIERÍA

MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA



**“FILAMENTO DE POLIPROPILENO CON PROPIEDADES
ANTIBACTERIALES RESISTENTE A LOS LAVADOS”**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:

Tito Enrique Herrera Larrasilla

Director:

Dr. Benjamín Valdez Salas

Mexicali, B. C., Enero del 2011

DEDICATORIA

A Dios creador del universo
y de todo cuanto hay en él

A mis Padres:

Enrique Herrera Arroyo
Ma. Trinidad Larracilla Botello
Quienes me dieron la vida y me enseñaron
a reconocer la grandeza de Dios.

A mis Hermanos:

Hilda, Roman, Odilia, Elia, Ledyá
Pedro, Irene, Margarita y Cesar
Que siempre me han apoyado
Y han creído en mí.

A mi esposa:

Alejandrina
Por su amor y apoyo incondicional

A mis hijos:

Tito Enrique, Mariana Alejandrina y Carlos Heriberto
Quienes son el motivo de mi superación

A mis nietos:

Jorge Alejandro y Emilio Alejandro
Otro motivo mas para seguir adelante

A todos los Descendientes de la Gran Familia Herrera Larracilla

A todos mis amigos y maestros que han contribuido en mi formación

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Benjamín Valdez Salas, director del presente trabajo. Por insistirme tanto en la terminación de mi doctorado, por la labor incansable que realiza a favor de México en la formación de recursos humanos y además por su amistad.

A la Universidad Autónoma de Baja California, en especial al personal del Instituto de Ingeniería, maestros y personal de apoyo por sus atenciones y trato siempre amable.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por otorgarme la beca para realizar los estudios del doctorado.

A la Universidad Autónoma de Guadalajara por el apoyo en facilitarme el tiempo y las instalaciones para realizar el trabajo experimental y la elaboración de la tesis, en especial a la QFB Tere Rojas, jefe del Departamento de Química.

Al CIDI (Centro de Investigación y Desarrollo Industrial) de la Universidad Autónoma de Guadalajara, por su apoyo en la realización de las pruebas antibacteriales.

Al M. Sc. Víctor Hugo Vázquez Limón, por su ayuda en la evaluación de la actividad antibacterial de las muestras.

Al Ing. Químico Rigoberto Carlos Méndez Cázarez, por su ayuda en la preparación de las pruebas de extrusión de filamento de polipropileno.

Al Ing. Químico Pompilio Hernández Patiño, por facilitar las instalaciones para la realización de las pruebas de extrusión en la empresa Plastikron, S. A. de C.V.

Al M. Sc. Ignacio García García, por su ayuda en la impresión de la tesis y apoyo en el viaje a la presentación del examen.

Al Q. Raúl Rodríguez Castellanos por su ayuda en la obtención de microfotografías de la sección transversal de las fibras y filamentos.

A todas aquellas personas que contribuyeron directa o indirectamente a la realización de este trabajo y que no he mencionado.

INDICE GENERAL

DEDICATORIA.....	i
AGRADECIMIENTOS	ii
INDICE GENERAL	iii
LISTA DE TABLAS.....	vii
LISTA DE FIGURAS	ix
RESUMEN	1
OBJETIVOS.....	5
Objetivo General.....	5
Objetivos específicos	5
1 MARCO TEÓRICO	7
1.1 Fibras y Filamentos Textiles	7
1.2 Fibras Naturales.....	9
1.3 Fibras Artificiales.....	11
1.3.1 Rayón Cuproamoniaca.....	13
1.3.2 Rayón Acetato	14
1.4 Fibras Sintéticas.....	15
1.4.1 Propiedades Físicas de los Textiles.....	16
1.4.2 Fibras De Nylon	18
1.4.3 Fibras Poliéster	21
1.4.4 Fibras Acrílicas	23
1.4.5 Fibras Elastoméricas	28
1.4.6 Fibras Poliolefinas: Polietileno y Polipropileno.....	30
1.5 Textiles Técnicos	35
1.6 Textiles Antimicrobianos	37
1.7 Agentes Antimicrobianos	43

1.8	Triclosan	45
1.8.1	Aplicaciones Superficiales	46
1.8.2	Aplicaciones dentro de la fibra	47
1.9	Microencapsulación	47
1.9.1	Polimerización Interfacial	49
1.9.2	Coacervación	51
1.9.3	Secado por Aspersión	52
1.9.4	Liposomas	53
1.10	Reacciones de los Isocianatos	54
2	MICROBICIDAS Y TEXTILES	57
2.1	Agentes Antimicrobianos en Textiles	57
2.1.1	Antimicrobianos de Origen Inorgánico	58
2.1.2	Antimicrobianos de Origen Orgánico	59
2.1.3	Sales cuaternarias de amonio	60
2.1.4	Quitosan	61
2.1.5	N-Haloaminas	61
2.1.6	Poli-biguanidas	62
2.1.7	Fenoles Halogenados	63
2.2	Uso de Triclosan en Textiles	63
2.2.1	Derivados de Triclosan	64
2.2.2	Agentes Antimicrobianos Microencapsulados	65
2.3	Polipropileno Antimicrobiano	66
3	MATERIALES Y METODOLOGÍA	71
3.1	Materiales y Equipo	71

3.2	Metodología	71
3.2.1	Microencapsulación de Triclosan.....	71
3.2.2	Caracterización de las Microcápsulas.....	72
3.2.3	Pruebas en productos textiles.....	72
3.2.4	Síntesis del derivado de triclosan	72
3.3	Actividad Antimicrobiana.....	72
3.4	Preparación de Aditivos Concentrados (masterbatches).	73
3.5	Efecto antibacterial de filamento después de lavado.	73
4	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	74
4.1	Síntesis del derivado de Triclosan	75
4.2	Caracterización del Derivado de Triclosan.....	76
4.3	Preparación de Microcápsulas de Triclosan	76
4.4	Pruebas Antimicrobianas de los productos	77
4.5	Evaluación de los productos en aplicación superficial	77
4.6	Evaluación de los productos en aplicación durante la extrusión	78
4.6.1	Extrusión con el Derivado de triclosan (DTCS).....	78
4.6.2	Extrusión con Triclosan Microencapsulado.....	79
4.7	Evaluación de la actividad Antimicrobiana	80
5	RESULTADOS Y DISCUSIONES	82
5.1	Síntesis del derivado de Triclosan (DTCS).	82
5.2	Caracterización de los productos de la reacción entre triclosan y toluendiisocianato.	89
5.3	Obtención de Triclosan Micro-encapsulado.	102
5.4	Resultados de la Aplicación Superficial de los Aditivos Antibacteriales	104

5.5	Preparación de Master Batches y Filamento de Polipropileno con los aditivos Antimicrobianos.	106
5.6	Evaluación de Propiedades Antimicrobianas de los productos extruidos con los aditivos en la masa.	112
6	CONCLUSIONES	120
7	BIBLIOGRAFIA	122
	ANEXOS	130
	Ponencia de Participación en el 3er Coloquio de Postgrado del MYDCI.....	A1-1
	Ponencia de Participación en el 1er. Congreso Nacional de Estudiantes de Postgrado del Instituto de Ingeniería	A2-1
	Memorias del Cong 2º. Congreso Nacional de Estudiantes de Postgrado del Instituto de Ingeniería	A3-1
	Publicación en la Revista Iberoamericana de Polímeros	A4-1

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Clasificación de las fibras textiles	8
Tabla 1.2. Clasificación de los Textiles Técnicos	36
Tabla 1.3. Ejemplos de materiales usados como pared o coraza y materiales encapsulados para diferentes aplicaciones.....	49
Tabla 2.1 Fibras Antimicrobianas comerciales basadas en polímeros sintéticos.[]	68
Tabla 2.2 Algunos de los biocidas y fibras donde se recomienda su uso. La columna de método de aplicación se refiere a un tratamiento superficial “F” o dentro de la fibra “I”. []	69
Tabla 5.1. Resumen de condiciones de la reacción entre TDI y TCS	83
Tabla 5.2. Algunas propiedades físicas de los productos del sistema de reacción.	88
Tabla 5.3. Relación de señales de las materias primas y del producto disustituido esperado.	91
Tabla 5.4 Resultado de la medición del tamaño de partícula de la emulsión de microcápsulas obtenidas.....	103
Tabla 5.5 Pruebas de aplicación superficial de microcápsulas de triclosan. ..	104
Tabla 5.6 Pruebas de aplicación superficial de DTCS	105
Tabla 5.7 Efectividad Antibacterial de los filamentos de polipropileno con y sin aditivos.....	113
Tabla 5.8 Resultados de las pruebas antibacteriales a las muestras de filamento de polipropileno con triclosan.....	115

Tabla 5.9 Resultados de las pruebas antibacteriales a las muestras de filamento de polipropileno con el derivado de triclosan..... 116

Tabla 5.10 Resultados de las pruebas antibacteriales a las muestras de filamento de polipropileno con microcápsulas de triclosan. 117

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Sección transversal y longitudinal de las fibras de Algodón. (Izquierda: Cortesía de Q. Raúl Rodríguez, Derecha: [2]).....	9
Figura 1.2. Sección transversal y Longitudinal de la lana. (Izquierda: Cortesía de Q. Raúl Rodríguez, Derecha: [2])	10
Figura 1.3 Sección transversal y longitudinal de fibras de rayón. (Izquierda: Cortesía de Q. Raúl Rodríguez, Derecha: [2]).....	12
Figura 1.4 Secciones transversal y longitudinal de fibras de Nylon[2].....	19
Figura 1.5 Sección transversal de fibras de poliéster trilobal. (Cortesía de Q. Raúl Rodríguez).....	21
Figura 1.6. Sección transversal de fibra acrílica.....	23
Figura 1.7. Sección transversal de fibras de Elastano. (Cortesía de Q. Raúl Rodríguez).....	29
Fig. 1.8 Sección transversal de fibras de Polipropileno. (Cortesía de Q. Raúl Rodríguez).....	32
Figura 1.9 Maquina Extrusora de filamento de Polipropileno. (Con Autorización de Italian Textil®)	34
Figura 1.10 Representación gráfica de una polimerización interfacial, entre un diisocianato y un diol.	50
Figura 1.10 Reacción de un alcohol con isocianato	54
Figura 1.11 Reacciones mas comunes de los isocianatos.....	55

Figura 2.1 Estructura de la Poli(hexametenbiguanida) PHMB.....	62
Figura 2.2 Estructura del Triclosan.....	63
Figura 2.1. Microcápsulas de Triclosan Amplificación 1000X.....	66
Figura. 5.1 Estructuras moleculares del Triclosan y su derivado de Toluendiisocianato	82
Figura 5.2 Esquema de la reacción entre Toluendiisocianato (TDI) y Triclosan (TCS), para formar los derivados mono y disustituidos.....	84
Figura 5.2 Termogramas de Triclosan (izquierda) y uno de los productos aislado al que se le llamó compuesto X.....	85
Figura 5.3 Esquema de las reacciones del grupo funcional isocianato.	86
Figura 5.4 Reacción del Toluendiisocianato (TDI) con agua, para formar 2,4- diaminotolueno.	87
Figura 5.5 Reacción entre Toluendiisocianato (TDI) y Diaminotolueno (DAT) para formar difenilureas.....	87
Figura 5.6. Espectro de FTIR de Toluendiisocianato (TDI) y la tabla de sus principales señales.....	89
Figura 5.7. Espectro de FTIR de triclosan (TCS) y la tabla de sus principales señales.....	90
Figura 5.8. Espectros de las materias primas y del producto obtenido.	92
Figura 5.9 Espectros de DTCS antes y después de purificado.	93
Fig. 5.10 Espectro del derivado monosustituido de triclosan	94
Figura 5.11 Espectro del derivado monosustituido de triclosan, comparado contra las señales características de uretano.	94

Figura 5.12 Espectro FTIR del derivado monosustituido comparado contra las señales características de un fenil éter.	95
Figura 5.13 Espectro de FTIR del derivado monosustituido comparado contra las señales características de anillo aromático trisustituido.	95
Figura 5.14 Espectro del derivado monosustituido comparado contra las señales de amina aromática.	96
Figura 5.15 Estructura y espectro de FTIR del derivado di-sustituido del triclosan.	97
Figura 5.16 Espectro de FTIR del derivado di-sustituido, comparado contra las señales características del grupo amida sustituido.	98
Figura 5.17 Espectro del derivado di-sustituido comparado contra las señales características de anillo aromático tri-sustituido.	98
Figura 5.18 Espectro del derivado di-sustituido comparado contra las señales características de un éter aromático.	99
Figura 5.18 Espectro del derivado di-sustituido comparado contra las señales características del grupo uretano.	99
Figura 5.19 Estructuras y Espectro de los productos tipo fenilurea sustituda, obtenidos como subproductos de la reacción.	100
Figura 5.20 Espectro del compuesto identificado como di-fenilurea comparado contra las bandas características del grupo funcional.	101
Figura 5.21 Espectro del compuesto identificado como di-fenilurea comparado contra las bandas características de un anillo aromático tri-sustituido.	101
Figura 5.22 Microcápsulas de Triclosan comparadas contra una fibra de 20 micras de diámetro.	102

Figura 5.23 Resultado de la prueba de efectividad antibacterial de la muestra con microcápsulas de triclosan, después de 10 ciclos de lavado.	105
Figura 5.24 Equipo de extrusión para la obtención del filamento de polipropileno con y sin aditivos antibacteriales.	107
Figura 5.25 Muestras de los filamentos de polipropileno con los diferentes aditivos antimicrobianos y el de polipropileno de referencia.	108
Figura 5.26 Microfotografía del filamento de polipropileno con una amplificación de 100X. El diámetro es de aproximadamente 150 micras.	109
Figura 5.27 Microfotografías a 40X de la sección longitudinal de los filamentos de polipropileno con y sin aditivos antibacteriales.	110
Figura 5.28 Microfotografías de la sección transversal de los filamentos de polipropileno con una amplificación de 100X, 200X y 400X.	110
Figura 5.29. Microfotografías de la sección transversal de los filamentos de polipropileno con una amplificación de 100X, 200X y 400X.	111
Figura 5.30 Sección transversal del filamento de polipropileno a 400X con microcápsulas de triclosan.	112
Figura 5.31 Resultados de las pruebas antibacteriales de los filamentos de polipropileno con y sin aditivos antibacteriales.	113
Figura 5.31 Resultados de las pruebas antibacteriales de los filamentos de polipropileno con 0.8% de triclosan.	114
Figura 5.32 Resultados de las pruebas antibacteriales de los filamentos de polipropileno con 0.8% del derivado de triclosan.	116
Figura 5.33 Resultados de las pruebas antibacteriales de los filamentos de polipropileno con 0.8% de microcápsulas de triclosan.	117

RESUMEN

La industria textil en México, al igual que otras ramas de la industria, se está enfrentando al problema de la globalización y ante esta apertura de los mercados necesita competir no solamente en precio y en calidad contra los productos que llegan a México de todas partes del mundo, sino principalmente con productos diferenciados por la innovación. En los últimos 10 años se han cerrado muchas pequeñas, medianas y hasta grandes industrias textiles mexicanas, debido a que no pudieron hacer frente a esta competencia.

La alternativa que tienen las industrias que actualmente compiten por sobrevivir es apostarle a la innovación mediante la investigación y el desarrollo tecnológico. Es decir no competir produciendo grandes volúmenes de mercancía, sino una producción razonable pero de productos diferenciados de mayor valor agregado.

En los últimos 20 años se han diversificado las propiedades que se han agregado a los textiles tradicionales precisamente para incrementar su valor. Algunas de estas propiedades van encaminadas a la durabilidad del producto, otras al confort, otras a la apariencia, algunas a la prevención de enfermedades, etc. A estos textiles se les ha llamado Textiles Técnicos y en algunos casos también Textiles Inteligentes.

En cuanto a la prevención de enfermedades se han elaborado textiles con propiedades antimicrobianas que además de combatir las bacterias que causan el mal olor por el sudor, evitan que los textiles sean portadoras de microorganismos que causan enfermedades como el pie de atleta y otras enfermedades de las vías respiratorias.

Uno de los agentes antimicrobianos que más se han utilizado para dar esta propiedad a los textiles ha sido el triclosan. Este agente antibacterial se ha popularizado por su efectividad contra hongos y bacterias y por su baja toxicidad hacia los humanos. El triclosan se encuentra comúnmente en jabones antibacteriales, enjuagues bucales, cremas, pomadas, talcos, etc. Tiene un punto de fusión relativamente bajo de 56 a 58°C y aun a temperatura ambiente su presión de vapor es suficiente para que migre formando a su alrededor un halo de inhibición. El triclosan se ha utilizado con éxito en aplicaciones superficiales, para dar propiedades antibacteriales a las fibras de origen celulósico, como lino, algodón, rayón y lyocel, debido a la facilidad en la formación de puentes de hidrógeno entre el triclosan y las unidades de glucosa en la celulosa. Estos tratamientos son superficiales y se pierden gradualmente con los lavados. El triclosan también se ha utilizado con éxito en las fibras que se obtienen por procesos de extrusión en húmedo, como la fibra acrílica. Toyobo de Japón, tiene la fibra Ultrafresh, Sterling de Inglaterra desarrolló Biofresh y en Crysel México, desarrollamos en el 2002 la fibra Sanicare, con una resistencia de hasta 70 ciclos de lavado.

En las fibras termoplásticas como polipropileno, poliéster, poliamidas, etc., no se ha tenido éxito en la adición de triclosan, ya que no existe la interacción superficial como en el caso de los celulósicos y el triclosan no resiste las temperaturas del proceso de extrusión para agregarlo durante la formación de la fibra. Es por eso que en el presente trabajo, se propusieron dos opciones para resolver este problema mediante: 1) La síntesis de un derivado de triclosan tipo uretano y 2) La microencapsulación de triclosan para protegerlo del proceso térmico.

La propuesta de este proyecto se presentó a nombre de Corporación Burlington en la convocatoria de Fondos Mixtos del Estado de Jalisco 2007 y fue aprobada. Corporación Burlington es una empresa 100% mexicana que se encuentra en Guadalajara y es una de las fábricas de calcetines más grandes del país. Corporación Burlington tiene una planta de hilatura y ahí produce la mayoría de los hilos que utiliza en la confección de los calcetines. Cuenta con dos máquinas extrusoras de polipropileno. En estos equipos se puede producir el filamento antibacterial mediante la adición de un masterbatch del aditivo concentrado.

En este trabajo se presentan los resultados de la preparación de los dos agentes antimicrobianos: uno derivado del triclosan mediante la reacción de triclosan con Tolileno-diisocianato y el otro, triclosan microencapsulado obtenido mediante la técnica de polimerización interfacial. Estos agentes antimicrobianos se

utilizaron para obtener filamento de polipropileno con propiedades antimicrobianas que permanecieron aun después de los lavados.

OBJETIVOS

Los objetivos generales y específicos del presente trabajo de investigación son los siguientes:

Objetivo General

Desarrollar la tecnología para la producción de filamento de polipropileno con propiedades antibacteriales resistente a los lavados.

Objetivos específicos

- a) Sintetizar un derivado de triclosan (DTCS) resistente a las altas temperaturas de extrusión.
- b) Obtención de triclosan Microencapsulado (TCSM).
- c) Evaluar las propiedades antibacteriales de DTCS y TCSM.
- d) Formular los aditivos antibacteriales (masterbatches) del DTCS y TCSM para ser utilizados en la formación de filamento de polipropileno.
- e) Evaluar las propiedades antibacteriales en el filamento de polipropileno adicionado con DTCS y TCSM.

CAPITULO 1

MARCO TEÓRICO

1 MARCO TEÓRICO

1.1 Fibras y Filamentos Textiles

Desde el inicio de su existencia, el hombre tuvo necesidad de vestirse para proteger su cuerpo del clima y del medio ambiente. Al principio utilizó las hojas de los árboles y las pieles de los animales. Posteriormente conoció las fibras como el algodón y la lana de los animales y aprendió a hacer hilos para tejerlos y formar tejidos. Las fibras de origen vegetal como el algodón y el lino, son de tipo celulósico y las fibras del pelo de los animales, o del gusano de seda, son de tipo proteínas.

Con el paso del tiempo y el avance de la ciencia, las fibras de origen celulósico fueron modificadas químicamente y así surgieron las fibras que ahora se conocen como fibras artificiales. Entre ellas encontramos al rayón y al acetato de celulosa.

Con el descubrimiento de los derivados del petróleo y el desarrollo de la ciencia de los polímeros, se obtuvieron las fibras sintéticas como el nylon, el poliéster, la fibra acrílica y el polipropileno. Todas ellas utilizan materias primas derivadas del petróleo. En la Tabla 1.1, se muestra una clasificación de los tipos de fibras textiles.

Tabla 1.1. Clasificación de las fibras textiles

Naturales			Artificiales	Sintéticas
Mineral	Vegetal	Animal	Acetato de Celulosa	Poliamida (Nylon)
Vidrio	Algodón	Seda	Rayón	Poliéster
Asbesto	Lino	Lana	Viscosa	Acrílico
Lana de Roca	Yute	Alpaca	Lyocell	Polipropileno
Metálicas	Sisal	Cashmere	Modal	Aramida

Ahora podemos considerar que la fibra textil es una unidad de materia prima que se utiliza para hacer hilo y sirve para la fabricación de diversos tipos de tejidos, prendas, artículos domésticos, artículos industriales, etc. Para ser utilizada una fibra como textil, debe reunir varias condiciones estructurales y una serie de cualidades como: finura, longitud, carácter, rizado o torcido, color y brillo, elasticidad, resistencia, elongación en las fibras naturales, afinidad tintórea, y resistencia al calor, a la luz, a los álcalis y solventes, a la acción de agentes atmosféricos, a los reactivos químicos y a las bacterias. [1]

Distinguimos una fibra de un filamento continuo, en su longitud. Entre los primeros materiales textiles de origen natural que el hombre utilizó, tenemos al algodón y a la seda. El algodón es el ejemplo típico de fibra y la seda de filamento continuo. De un capullo de seda, simplemente al desbaratarlo se puede obtener un solo filamento continuo de más de 1000 m de longitud. En cambio la longitud de las unidades fibrosas del algodón mide menos de 10 cm.

1.2 Fibras Naturales

El algodón es la fibra natural más utilizada. Una de sus características más importantes es la capacidad de absorción de agua y es por eso que la sensación es fresca (Figura 1.1). Por el contrario, una de sus desventajas es que las prendas no se mantienen planchadas. Es por eso que el algodón frecuentemente se utiliza mezclado con poliéster, para combinar lo mejor de las propiedades de cada uno. Planchado permanente del poliéster con la frescura del algodón.

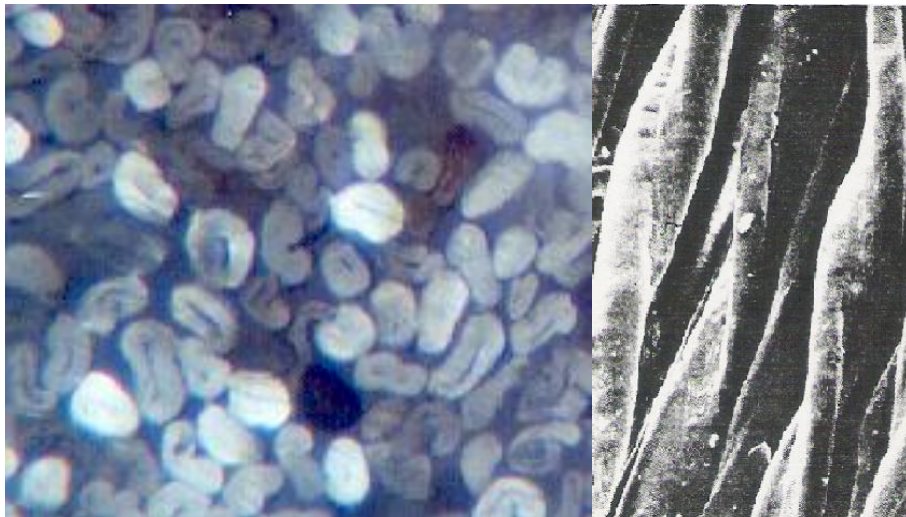


Figura 1.1. Sección transversal y longitudinal de las fibras de Algodón.

(Izquierda: Cortesía de Q. Raúl Rodríguez, Derecha: [2])

Las fibras obtenidas de una planta o un animal se clasifican como fibras naturales. La mayoría de estas fibras se utiliza en telas textiles, aunque las fibras de las plantas como tales se utilizan también para sogas.

La lana es una de las más antiguas fibras textiles, como lana se designa en general al pelo fino, suave, rizado o ensortijado procedente de ovejas, toda esta lana se llama vellón (Figura 1.2). La cantidad de lana que produce un solo animal oscila entre 1 y 6.5 kg. Los pelos de la lana tienen las siguientes propiedades y características: finura, rizado, longitud, elasticidad, superficie a modo de escamas y capacidad de hinchamiento; los cuales son finalmente lavados, peinados e hilados. La cabra de Angola proporciona un pelo de lana blanco flexible, brillante, finamente ondulado y escamoso. La lana de camello se hila y se elabora sin teñido.

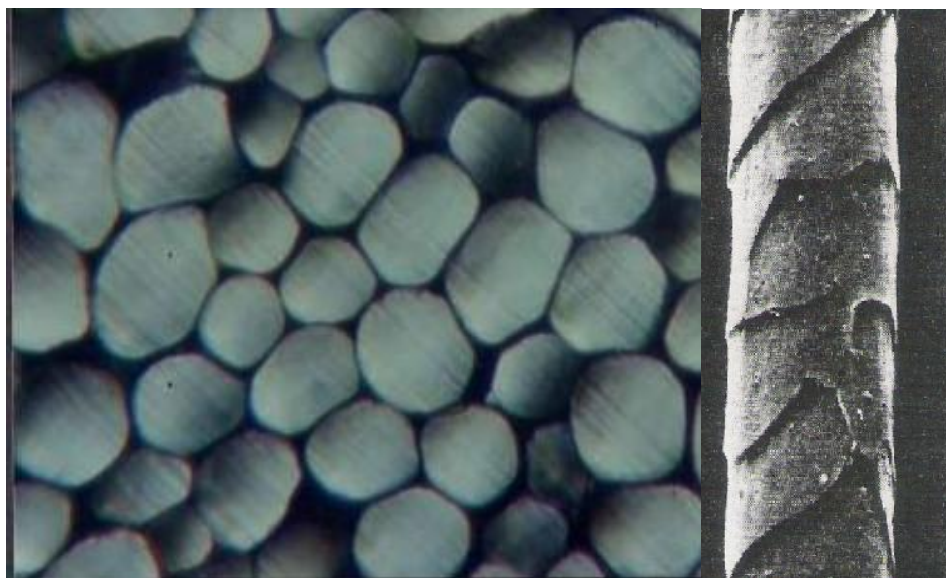


Figura 1.2. Sección transversal y Longitudinal de la lana. (Izquierda: Cortesía de Q. Raúl Rodríguez, Derecha: [2])

La seda del gusano es un producto de hilo muy resistente, el gusano se envuelve en un capullo de unos 3 cm de largo cuyos hilos pueden sobrepasar los 3,000 m, estos se lavan con jabón y una sal de sodio.

Las fibras de origen vegetal son del tipo vello, que son las que envuelven a las semillas de las plantas en forma de arbustos o de árboles que alcanzan de 1 a 2 m de altura. La finura, suavidad arrugada, color, brillo, pureza y solidez, así como la resistencia a la tracción y elasticidad determinan la nerviosidad, higroscopicidad (8% de humedad) y extensibilidad de la fibra En el caso del algodón, la calidad se valora por sus propiedades físicas, tales como capacidad de hilado, resistencia a la rotura, elasticidad y la capacidad de torsión. [3]

1.3 Fibras Artificiales

Dentro de las fibras artificiales tenemos una serie de derivados de la celulosa las cuales se conocen como rayones. Se encuentran en tres tipos principales: a) rayón viscosa, b) rayón cuproamoniacal y c) rayón de acetato (Figura 1.3).

En el proceso de obtención de fibras de rayón viscosa, la materia prima se compone de celulosa en forma de láminas. La celulosa se obtiene de la madera del abeto a la cual se le agrega hidróxido de sodio; que se absorbe en parte por las láminas de celulosa. A continuación, las láminas se aplastan en la desfibradora, esta masa va al depósito de maduración con la finalidad de que alcance un grado de polimerización que sea adecuado para el hilado.

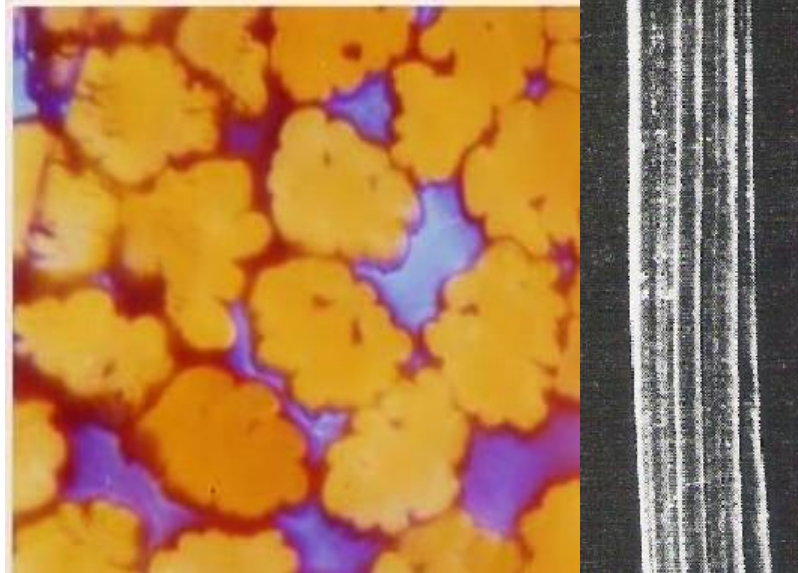


Figura 1.3 Sección transversal y longitudinal de fibras de rayón. (Izquierda: Cortesía de Q. Raúl Rodríguez, Derecha: [2])

Después de alcanzar el grado deseado pasa a tambores mezcladores, junto con el disulfuro de carbono, de este modo se forma una sustancia soluble, el xantato de celulosa que es vaciado en un tanque, para su disolución, conteniendo hidróxido de sodio diluido. El producto final es una solución viscosa que contiene de 6 a 8% de xantato de celulosa y de 6 a 7% de hidróxido de sodio. Esta reacción toma de 2 a 3 h. El líquido resultante es una solución viscosa, compacta y de color café dorado. [3]

Por último la solución para el hilado se prensa en los orificios (0.05-0.2 mm.) finos de las hiladoras, mediante bombas de engrane y se solidifica en el baño de coagulación, formado de ácido sulfúrico diluido donde se encuentra disuelto sulfato de sodio y magnesio. Las sales disueltas provocan la solidificación

de la viscosa. El ácido sulfúrico neutraliza la sosa cáustica y descompone el xantato en varios productos viscosos que contienen sulfuro, liberando CS_2 , H_2S , CO_2 y azufre. La relación de ácido/sal es un punto de control, el cual, aunque la coagulación y la regeneración tienen lugar juntas, evita que el xantato gele antes que el ácido pueda atacar y descomponer éste. Se logra la producción de fibras viscosa para hilados empleando hiladoras de 750 a 5500 orificios cada una, cuyos diámetros son de unas cuantas centésimas de milímetro. Para mejorar las propiedades de desplazamiento, los filamentos se tratan con una emulsión. Finalmente las fibras se someten al secado. El cabo de filamentos utilizados en la producción de fibras de viscosa se corta creando un producto fibroso revuelto, la borra, o bien formando una banda de fibras para hilado en la que estas fibras se encuentran paralelas. [3]

1.3.1 Rayón Cuproamoniaco

El cupro y las fibras de cupro para hilados se producen mediante el proceso de óxido de cobre amoniacal. Como materia prima se utiliza línteres de residuos de hilados de algodón o celulosa. La materia prima preparada se mezcla después con sulfato de cobre y lejía de sosa cáustica. El sulfato de sodio que se forma en la mezcla se elimina mediante presión. La pasta restante de hidróxido de cobre y celulosa se disuelve en calderas de agitación, por la acción del amoníaco originándose una solución viscosa, de color azul fuerte.

Para el hilado se prensa y filtra a través de las hiladoras. Los chorros de líquidos que salen se conducen, por medio de agua ligeramente alcalina, hacia el interior del filtro de hilatura donde se coagulan formando una masa gelatinosa,

plástica. La solidificación final se efectúa sólo en el baño de estirado extraordinariamente fuerte.

Este estiramiento le confiere a los filamentos una gran finura, una amplia paralelización de las cadenas moleculares y por ende una buena consistencia incluso húmeda. Los filamentos neutralizados con una solución de sosa cáustica se enjuagan, se secan y reciben el acabado que requieren para el uso previsto. [3]

1.3.2 Rayón Acetato

Como materia prima se utiliza línteres, residuos de hilados de algodón y celulosa pura. Estas materias se agregan con lentitud a una mezcla de anhídrido acético, ácido acético glacial y ácido sulfúrico concentrado formando una solución pegajosa de triacetato de celulosa.

El triacetato de celulosa es precipitado en la solución por medio de agua. En la mayoría de los casos se retira una parte de ácido acético del triacetato de difícil disolución, utilizando para ello cantidades calculadas de agua, este producto es llamado acetato. Después del lavado y secado se puede disolver con facilidad en una mezcla de acetona, alcohol y benceno.

Los chorros de líquido que salen de las tuberías se conducen hacia abajo. El líquido recibe aire caliente a contracorriente provocando que el disolvente volátil se evapore.

Estos tres rayones generalmente se añaden a tejidos corrientes para ser usados como relleno con las siguientes propiedades: a) finura, la cual puede variar

de acuerdo al diámetro de las fibras, b) resistencia, el rayón de viscosa posee mayor resistencia que el de cobre o al acetato, c) superficie y brillo, la cual puede ser rugosa o alisada, puede ofrecer una superficie granulada, con cicatrices muy semejante a la lana.

Estas propiedades inherentes a las fibras naturales se imparten a las fibras regeneradas y sintéticas durante operaciones de hilatura, estirado y tratamiento térmico [3].

1.4 Fibras Sintéticas

Mientras las fibras naturales, a causa de su elevado carácter polar tienden a degradarse sin fusión, la mayoría de las fibras sintéticas son termoplásticas, algunas suficientemente estables, por encima de su punto de fusión para permitir hilarlas directamente a partir del polímero fundido, los nylon 6 y 6,6, el politereftalato de etileno (PET) y el polipropileno están en esta clase. Las fibras que no son térmicamente estables, principalmente acrílicas, acetatos de celulosa, poli(alcohol vinílico) y el poli(cloruro de vinilo) se obtienen de forma bastante más laboriosa mediante la disolución del polímero en un disolvente y extrusión de esta solución en aire caliente con el fin de evaporar el disolvente (hilatura en seco) o en un baño coagulante no solvente (hilatura en húmedo). Cuando es posible, es evidentemente preferible la ruta de la hilatura por fusión. Las fibras de bajo punto de fusión están en desventaja notoria para muchas aplicaciones, los tejidos y acabados que las contienen se dañan con facilidad, por ejemplo en el planchado demasiado caliente, por cenizas y colillas de cigarro. La estabilidad dimensional a

elevadas temperaturas (100° C o incluso 150° C) es también desechable ya que esto gobierna efectivamente la severidad de condiciones en las que el tejido puede ser tratado y limpiado en seco.

La facilidad de teñido es una propiedad muy deseable de la fibra, las fibras naturales poseen buen acceso a las soluciones acuosas de colorantes, el teñido de las fibras sintéticas más hidrófobas ha necesitado del desarrollo de colorantes y técnicas nuevas y la modificación de los polímeros por incorporación de comonomeros para romper deliberadamente la regularidad estructural y para aceptar el colorante. Las fibras pueden deslustrarse, hacerse mas opacas) por adición de un pigmento inorgánico de dióxido de titanio. [3]

1.4.1 Propiedades Físicas de los Textiles

Las propiedades mecánicas de las fibras, los hilados, las cuerdas y los tejidos son en muchos casos los que determinan el valor comercial del material, aunque a veces tiene mayor importancia el brillo, la facilidad para teñirse y la calidad eléctrica, las cuales son sometidas a fuerzas extrañas por un determinado tiempo durante el cual actúan. Entre las pruebas más comunes tenemos: prueba dinámica (tiempo de deformación individual en tracción por segundo), pruebas normales (tiempo de deformación de aproximadamente 100 segundos), pruebas a larga duración o estudio de escurrimiento plástico que dura muchas horas e incluso días y por último el módulo de elasticidad que en una cuerda representa la rigidez y mide la resistencia inicial al alargamiento.

El grado en que un material textil abriga, esto es resguarda del frío, depende de la conductividad calorífica, capacidad calorífica, aspereza de la superficie y capacidad para encerrar aire y otros gases. La lana, seda, fibras de proteínas y orlón son en este aspecto superiores a todas las demás fibras naturales y sintéticas.

Otras propiedades térmicas importantes de los materiales fibrosos son el punto de adherencia, el punto de reblandecimiento o de fusión y la fragilidad en frío.

Los puntos de adherencia de algodón, rayón viscosa, lana, seda, nylon y orlón están bastante por encima de 200° C y no provocan muchas dificultades en el planchado.

El punto de fusión de un buen polímero para la formación de fibras debe ser bastante superior a 100° C. La mayoría de las fibras, con la posible excepción del vinyon y el acetato de celulosa, son lo suficientemente flexibles a menos de 50° C.

Las propiedades eléctricas más importantes de las fibras están asociadas con la absorción de agua ya que el material se distribuye cuando aumenta el contenido de humedad.

Las buenas fibras textiles tienen que resistir el ataque de los ácidos y las bases de concentración moderada hasta temperaturas de 60 a 80° C, no deben ser atacados por los disolventes orgánicos, como alcoholes, ésteres y cetonas;

deben resistir la acción de la luz en presencia de oxígeno y agua, así como a la acción de enzimas, moho y bacterias.

Las fibras hechas de acetato de celulosa y de copolímeros de cloruro de vinilo con acetato de vinilo y acrilonitrilo (vinyon E y N, respectivamente) muestran excelente resistencia a los ácidos, las enzimas y los mohos y no ocasionan molestias en la piel, pero muchos disolventes orgánicos hacen que se hinchen o incluso los disuelven a temperaturas elevadas, son atacados por los álcalis y por el calor se debilitan y cambian de color.

Las fibras de nylon y orlón resisten muy bien los disolventes orgánicos normales y muestran muy buena resistencia en el uso al aire libre, pero es difícil teñirlas. Por consiguiente, parece que los representantes de la clase de poliésteres, poliamidas, poliuretanos y poliacrilonitrilos reúnen la mayoría de las propiedades químicas que se consideran importantes para una fibra textil.

Otra propiedad importante de las fibras textiles es la absorción de agua, en equilibrio con la atmósfera de humedad relativa y una temperatura dada. Algunos materiales como el nylon y el orlón tienen una afinidad bastante baja para el agua.

[3]

1.4.2 Fibras De Nylon

La base para la manufactura del nylon 6,6 y el nylon 6 es el benceno, lo que muestra la gran cantidad de material necesario para las varias rutas de los nylones. El tolueno es también requerido dependiendo del procedimiento elegido (Figura 1.4).

El nylon 66 se prepara mediante la reacción de condensación de cantidades equimolares de hexametildiamina y ácido adípico empleando metanol acuoso como disolvente.

Una solución concentrada de esta sal (sal de nylon) se calienta en atmósfera inerte a unos 270° C bajo presión, se extrae después el vapor de agua y se completa la polimerización bajo vacío. El peso molecular se controla bajo la adición de pequeñas cantidades de ácido acético al sistema.

El nylon 6 se prepara por polimerización térmica de caprolactama en una atmósfera inerte a temperaturas de hasta 270° C. Se necesita un iniciador, el cual generalmente es agua, formándose ácido 6- aminohexanóico o sal del nylon 6 (de 1 a 2%), en este caso se pueden añadir pequeñas cantidades de un ácido monocarboxílico (ácido acético) como regulador de la cadena.

Algunas propiedades mecánicas de estas fibras son los valores típicos que van de $10-15 \times 10^3$ para el nylon 6 y el nylon 6,6.

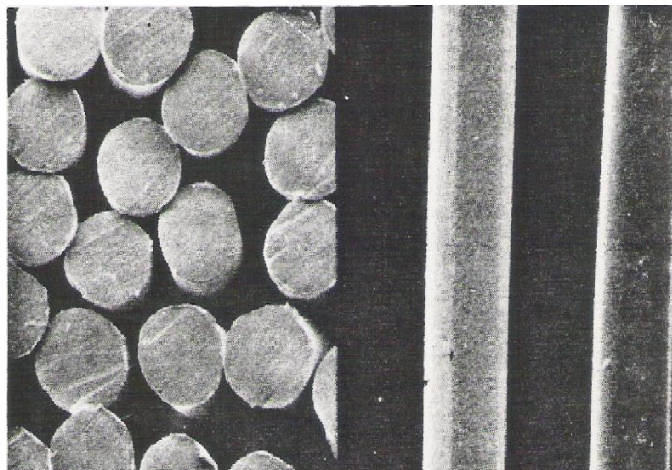


Figura 1.4 Secciones transversal y longitudinal de fibras de Nylon[2].

En general, los copolímeros ofrecen bajos puntos de fusión, mayor flexibilidad y solubilidad y en algunos casos transparencia, los más comercializados son: nylon 6/6,6 y 10/6,6 y terpolímeros como Nylon 6,6/10,6/6; éstos tienen un alto grado de flexibilidad y solubilidad y en alcohol-agua, este tipo de nylones presenta una amplia gama de aplicaciones, entre las que se encuentra el tratamiento de telas y superficies en la industria textil.

Los nylones para su uso comercial contienen aditivos que alteran las propiedades y aumentan la procesabilidad del nylon, dependiendo de la propiedad que se quiera modificar. Entre estos aditivos tenemos: plastificantes, estabilizadores de luz y calor, absorbentes de luz ultravioleta, retardantes a la flama y pigmentos o colorantes.

Los nylones, ya sean en forma de gránulos (*pellets*), fibra o película, siempre tenderán a adquirir un contenido equilibrado de humedad y este equilibrio dependerá de la temperatura, la humedad del medio ambiente y el área o volumen.

Los nylones se caracterizan por su resistencia química a la mayoría de los solventes y son muy aplicados para materiales que están expuestos a aceites, grasas y gasolinas.

Los nylones funden a temperaturas elevadas en el rango de 210 a 280° C dependiendo del tipo de poliamida y el grado, presentan estabilidad dimensional por periodos cortos y elevadas temperaturas que se aproximan a su punto de

fusión, sin embargo pueden estabilizarse soportando temperaturas de 90 a 120° C por tiempos largos conservando su estabilidad dimensional. [3]

1.4.3 Fibras Poliéster

Las fibras poliéster se hacen de grandes polímeros, producto de la condensación de alcoholes y ácidos orgánicos o de hidroxiacidos (Figura 1.5). Estos polímeros contienen el enlace éster como parte de la cadena mono molecular y no como en algunas resinas poliéster que la tienen como una cadena lateral, en una base polímero de adición. Du Pont las fabrica bajo el nombre comercial de dacrón y son producidas desde 1954. Una fibra semejante, cuyo nombre es perileno, es fabricada por la Gran Bretaña.

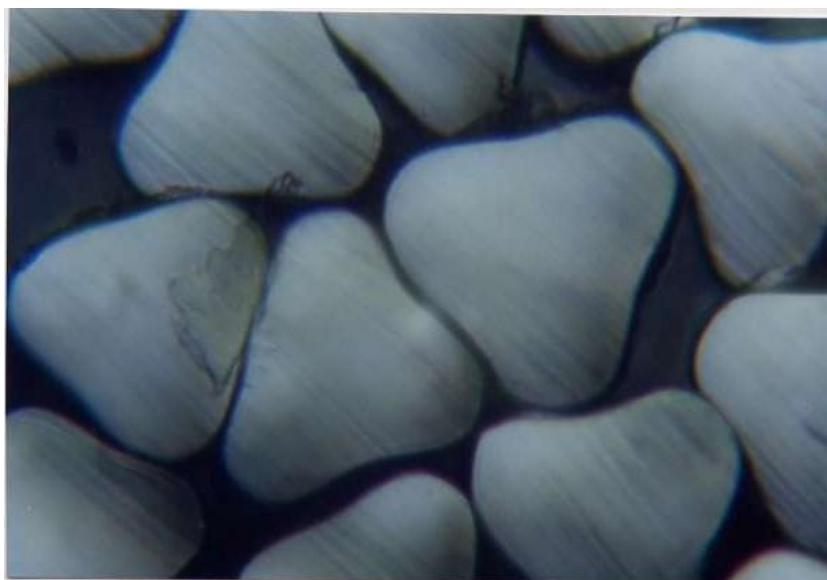


Figura 1.5 Sección transversal de fibras de poliéster trilobal. (Cortesía de Q.

Raúl Rodríguez)

El dacrón es blanco, según la cantidad de pigmento deslustrante añadido al polímero, puede variar de lustroso a semilustroso, mate u opaco. Las fibras son redondas de sección transversal con superficie lisa las cuales se emplean para hacer uniformes, pantalones deportivos, camisas, blusas, suéteres, calcetines, ropa, blanca, hilos para coser, bandas transportadoras, hasta cordelería y mangueras contra incendios. Los tres tipos principales de dacrón son los tipos de hilaza de filamento brillante 5,100 y 5,500, hilaza de filamento semi-mate tipo 5,600 y fibras semi-mate del tipo 5,700 cortada y para cuerdas.

Las fibras de poliéster, dacrón, tienen una densidad de 1.38 g/mL a la temperatura ambiente, funde a 250° C. Sus propiedades físicas de mayor importancia son: tenacidad y alargamiento, reversibilidad del estirado y resistencia a la torsión, son resistentes a bases débiles y poco resistentes a bases fuertes a temperaturas ordinarias, resistentes a agentes oxidantes y no se degradan por tratamientos normales de blanqueo.

Los poliésteres pueden obtenerse por la combinación de ácidos orgánicos dibásicos y glicoles en una reacción de condensación que produce agua como subproducto y otras reacciones de esterificación. El tereftalato de polietileno se obtiene por condensación del etilenglicol con el ácido tereftálico. La reacción es fácilmente regulada, obteniéndose un peso molecular mayor. La materia prima para su fabricación es el etilenglicol y el ácido tereftálico.

1.4.4 Fibras Acrílicas

La materia prima es el acrilonitrilo. El orlón se fabrica mediante la polimerización de acrilonitrilo (Figura 1.6). Los polímeros blanco-marfil son disueltos en disolventes orgánicos, generalmente dimetilformamida, aunque pueden ser disueltos en varias soluciones concentradas de sales, por ejemplo bromuro de litio o sulfocianuro de sodio, el hilado se realiza utilizando el proceso en seco o en húmedo.

El gran poder de encogimiento de estas fibras ante el calor se aprovecha en la producción de hilos de alto volumen, así por ejemplo las fibras dralón-S permiten, durante la ebullición o la evaporación, reducir más o menos el 20 % de su longitud.

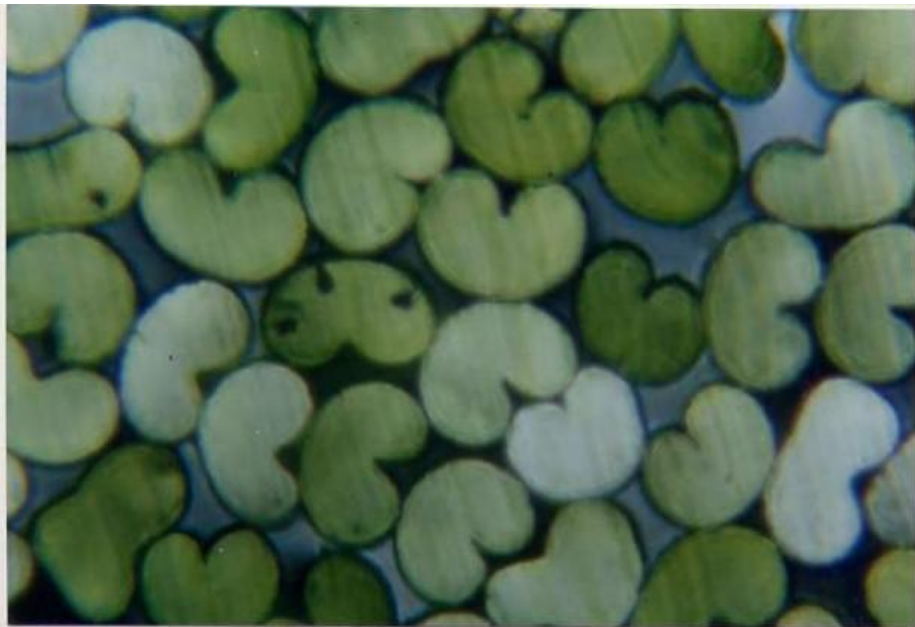


Figura 1.6. Sección transversal de fibra acrílica.

(Cortesía de Q. Raúl Rodríguez)

Los artículos hechos por medio de trazas o tejidos con hilos de este tipo de fibras, encogidos mediante el tratamiento adecuado, permanecen voluminosos o muestran efecto de encogimiento en proporciones iguales al diseño, las fibras que encogen experimentan una fuerte reducción en su longitud. Los hilos de este tipo poseen una estructura suave como la de la lana, encierran mucho aire y conservan muy bien el calor, una de las ventajas principales es que no se apelmazan y no encogen. Poseen una resistencia a la ruptura bastante alta para artículos textiles, reducida absorción a la humedad e hinchamiento, se secan con rapidez y son resistentes al calor de irradiación. Se distinguen por su textura y aspecto lanoso, pesan poco, conservan bien el calor, son resistentes al apelmazamiento y tienen solidez óptica ante la luz y la intemperie. [3]

Por definición, las fibras acrílicas contienen por lo menos el 85% de acrilonitrilo, un grupo separado, conteniendo 35-85% de acrilonitrilo se clasifican como “modacrílicas”. A causa de estas características parecidas a la lana cuando están convenientemente texturizadas, las fibras acrílicas tienen sus principales usos en tejidos de punto en lugar de telas, alfombras y tapicerías.

La polimerización por radicales de acrilonitrilo ocurre con facilidad en suspensión acuosa con catalizadores redox habituales, separándose el polímero como polvo de peso molecular de $75-150 \times 10^3$. El polímero se hila después en seco a partir de una solución en dimetilformamida con aire caliente o se hila en húmedo a partir de dimetilformamida o solución acuosa de tiocianato de sodio en un baño acuoso de coagulación adecuada. El acrilonitrilo experimenta con facilidad polimerización al azar con otros monómeros vinílicos y acrílicos, por lo

que se tienen un gran número de modificadores a las fibras, por ello estos co-monómeros se utilizan en la actualidad, como el acetato de vinilo, los éteres acrílicos simples y la acrilamida.

Si la adición se restringe por debajo del 15% las fibras conservan propiedades mecánicas aceptables. Para el rizado de las fibras acrílicas, de manera que se asemejen más a la lana, se utilizan fibras bicomponentes, en las cuales en dos mitades se hilan a partir de dos polímeros acrílicos que contienen diferentes cantidades de co-monómeros, como acetato de vinilo y después se calienta la fibra. Los dos componentes se contraen en magnitudes diferentes por lo que el resultado neto es que la fibra se curva.

La densidad de las fibras acrílicas varía de 1.135 a 1.18 según la cantidad de monómero y método de manufactura de las fibras cortadas. Los métodos de polimerización de acrilonitrilo son la polimerización por emulsión en agua y la polimerización de una solución del monómero en agua con un catalizador apropiado, esto produce una papilla acuosa del polímero. Los catalizadores apropiados son pares redox como el sistema peroxidisulfato-bisulfito, o peróxido, como el peróxido de benzoílo.

La fibra producida es hilada por los métodos de hilado en húmedo o hilado seco, por ser inestable en su intervalo de temperatura de fusión el polímero no se puede hilar fundido como es el caso de los nylones.

El intervalo útil de peso molecular para la formación de fibras de poliacrilonitrilo es de 15,000 a 300,000, la mayor parte de poliacrilonitrilo para

fibras comerciales tienen un peso molecular que está entre 30,000 y 100,000, según las condiciones en que se hace el hilado.

En la fibra hilada en húmedo, el polímero es disuelto en el disolvente apropiado. La solución resultante se vierte a través de la hiladora (llamada filera) en un líquido que es miscible con el disolvente del polímero, pero que precipita el polímero en forma de filamento.

Las fibras acrílicas han demostrado su utilidad en tejidos para abrigos, trajes, ropa de trabajo, cubiertas, cobertores, cortinas y toldos para automóviles.

Las mezclas de fibras acrílicas con otras fibras naturales o artificiales se emplean bastante en prendas de vestir y prendas para deporte. Telas de fibras acrílicas al 100% se emplean en camisas, blusas, ropa interior, géneros de punto, trajes de trabajo y cortinas.

Industrialmente las fibras muestran elasticidad química y resistencia al ambiente exterior en telas para filtros, bolsas para recoger polvo, tiendas de campaña, encerados, bolsas para ánodos, etcétera.

El dynel es una fibra sintética acrílica manufacturada por la Carbide and Carbon Chemicals Company, división de Union Carbide & Carbon Corporation. Está compuesto por 60% de cloruro de vinilo y 40% de acrilonitrilo. Las primeras materias para estas fibras son el gas natural, el amoníaco, sal y aire.

El sarán es un sistema de polímeros y copolímeros producido por la Dow Chemical Co. El principal constituyente es el cloruro de vinilideno este es

producido para cubiertas de asientos para automóviles, muebles para el aire libre, parasoles, telas para filtros, cortinas contra insectos y telas de sombra para el tabaco. Con fibras cortadas, multifilamentos y monofilamentos de varios tamaños se producen telas de tacto suave, apropiadas para cortinajes y tapicería, telas para cubiertas, alfombras, telas para filtros y pelo para muñecas.

La hilaza del sarán presenta resistencia sobresaliente a los ácidos y a los álcalis, con excepción del NaOH. No es atacado por los alcoholes ni por los hidrocarburos alifáticos. Los hidrocarburos aromáticos, las cetonas, los ésteres y los éteres pueden dañarles en grado variable. La temperatura es un factor importante en los efectos de estas sustancias.

La resistencia a la polilla y al moho es excelente. Los filamentos de sarán son autoextintores, cuando se exponen a una llama, los filamentos se contraen primero, después se funden y se descompone el polímero.

La primera materia básica para el sarán es el petróleo y el cloruro de sodio. El cloruro de vinilideno se polimeriza fácilmente en masa o en emulsión. El polímero es una cadena abierta con la estructura $(-\text{CH}_2\text{CCl}_2-)_n$ es blanco y poroso con intervalos de fusión de 180 a 200° C y temperatura de descomposición de 225° C aproximadamente.

1.4.5 Fibras Elastoméricas

Las propiedades tan conocidas del caucho natural propiciaron el desarrollo de procesos para que se pudiera incorporar a los tejidos (Figura 1.7). Un caucho crudo de alta calidad se mezcla con azufre y otros productos químicos básicos, se calandrea en forma de lámina delgada y se vulcaniza sumergiéndola en agua. La película resultante se corta espiralmente en tiras con una sección transversal de 0.025 cm por 0.025 cm.

Estas tiras se desulfurizan, se lavan, se secan y se empaican. Las tiras de mayor sección transversal se procesan con mayor facilidad. A este producto originado por la industria del caucho más que por la textil, se le llama cuerda.

Otro método produce un monofilamento conocido como cuerda de látex. La materia prima es látex de caucho y, puesto que se requiere una extrusión a través de orificios pequeños, es indispensable que el material sea de alta pureza.

Con una estabilización apropiada, la solución de látex puede enviarse de la planta hulera a la planta donde se formula y se procesa con el azufre y las otras sustancia necesarias para el curado, añadiendo también pigmentos, antioxidantes y otros aditivos.

Después se procede a un precurado para convertir el látex a una forma que coagule al extruirla en un baño precipitador de ácido acético diluido, formándose un filamento que tenga suficiente resistencia para someterse a las operaciones subsiguientes. Al salir del baño se lava, se seca, se vulcaniza en una o dos etapas y se empaca.

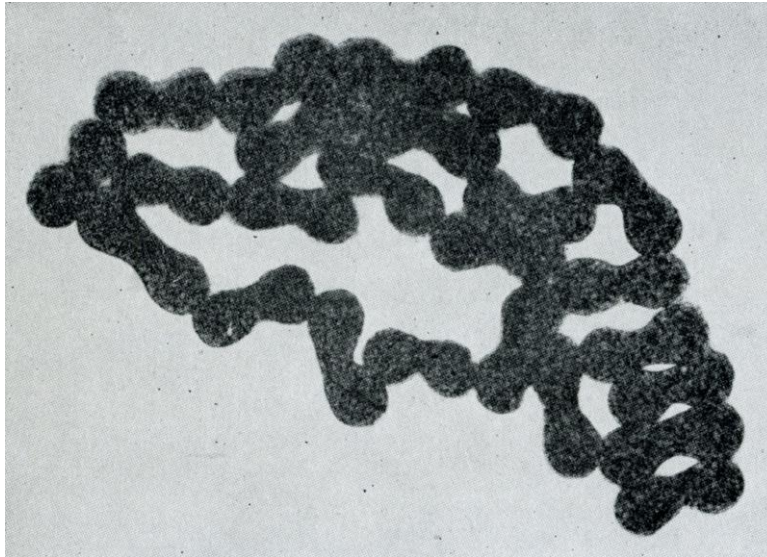


Figura 1.7. Sección transversal de fibras de Elastano. (Cortesía de Q. Raúl Rodríguez)

En los últimos años, los filamentos o cuerdas de elastómeros se han venido usando en prendas femeninas que comprimen la silueta a las dimensiones ideales de la juventud y que, al mismo tiempo, son poco apreciables a simple vista. Estas prendas deben ser muy delgadas y de gran efectividad por unidad de peso. [2]

El elastano o spandex (más conocida como *lycra®* marca registrada por *DuPont*) es una fibra sintética muy conocida por su gran elasticidad, inventada en 1959 por el químico Joseph Shivers, quien trabajaba para la compañía DuPont.

La Licra no es un tejido sino una de las fibras que componen un tejido. Sus propiedades son de dar elasticidad y mayor calidad que otros elastanos. La fibra lycra es un tipo de elastano de tipo poliuretano, pero todos los elastanos no son de marca Lycra.

Cuando se introdujo por primera vez, el elastano revolucionó muchas áreas de la industria textil. Hoy en día es utilizado sobre todo en el ámbito deportivo gracias a su flexibilidad y ligereza.

Se trata de un polímero de cadena muy larga, formado por lo menos con un 85% de poliuretano segmentado (Spandex); obteniéndose filamentos continuos que pueden ser multifilamento o monofilamento.

La fibra lycra se utiliza conjuntamente con otras fibras para fabricar tejidos óptimos para producir ropa interior, ropa femenina, calcetines.

También esta presente en pantimedias y medias así como en ropa deportiva y en ropa de baño, ya que gracias a sus propiedades elásticas otorga libertad de movimientos a los deportistas que la utilizan. Las prendas fabricadas con fibra lycra en la composición de su tejido tiene mejor calidad que las fabricadas con elastanos convencionales.

1.4.6 Fibras Poliolefinas: Polietileno y Polipropileno

Aunque desde su primera aparición en el mercado se consideró que el polietileno debería constituir un material adecuado para la fabricación de fibras, su bajo punto de fusión (110-120° C), así como sus otras limitaciones, impidieron su desarrollo durante el periodo de gran expansión de las otras fibras provenientes de la industria petroquímica.

El punto de fusión más elevado del polietileno de alta densidad estimuló algunas investigaciones, pero estas quedaron opacadas por la introducción del polipropileno en 1958-59 (Figura 1.8).

El polipropileno nació con grandes esperanzas de convertirse rápidamente en un competidor directo de las poliamidas, los poliésteres y de los acrílicos.

Se pensaba que existían muchos puntos a su favor. El primero era el costo, el segundo era el alto grado de sofisticación en la hilatura y procesamiento de las fibras y la presunción de que ello conduciría en poco tiempo al desarrollo de los procesos para convertir este polímero en fibras; finalmente, se pensaba que el consumidor estaba listo para aceptar y exigir algo nuevo y diferente.

Las limitaciones que comenzaron a aparecer con respecto a las fibras de polipropileno, tales como sus pésimas características de teñido, su baja estabilidad térmica, así como el inicio de la reducción de los costos de las fibras ya existentes y su aumento de versatilidad, desvanecieron las esperanzas de un éxito rápido.

Sin embargo, el polipropileno tiene aplicaciones importantes y sus propiedades han promovido la aparición de nuevas técnicas de fabricación y de sus usos especializados.

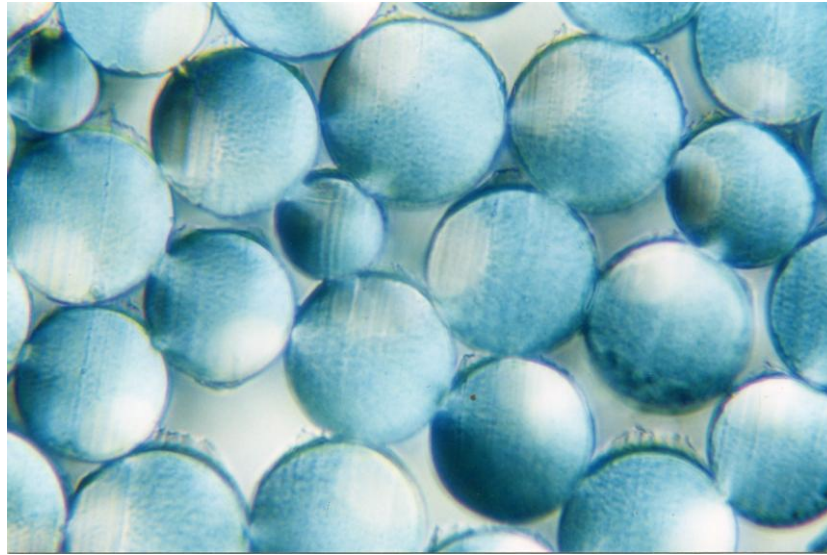


Fig. 1.8 Sección transversal de fibras de Polipropileno. (Cortesía de Q. Raúl Rodríguez)

La técnica más común para la producción de monofilamentos y multifilamentos se basa en la hilatura por fusión. A este método se le ha adicionado un procedimiento de fibrilación o de películas hendidas.

Las poliolefinas son totalmente resistentes al ataque bacteriano, son inertes desde el punto de vista químico y no son afectadas por el agua. Se pueden producir monofilamentos que poseen alta resistencia, poco alargamiento y una buena estabilidad dimensional a las temperaturas atmosféricas normales. Los monofilamentos de poliolefinas tienen aplicaciones en la manufactura de cordeles y sogas y para redes de pesca; cuando se tejen en telas se usan para recubrimientos de muebles exteriores, sombreros, ropa térmica y otros usos similares.

Debido a su alta viscosidad, las poliolefinas pueden extruirse a 100-150° C por encima de su punto de fusión. Al salir de los husillos de calentamiento, el polímero pasa a las bombas de dosificación, que lo alimentan a los filtros de tamiz situados por encima de las fileras. Los filamentos se extruyen en agua para enfriarlos y disipar el calor.

Los materiales que se obtienen se estiran en caliente hasta varias veces su longitud original, dependiendo del peso molecular y de las propiedades deseadas en el producto final.

Después se procede a una estabilización en una operación de fijación en caliente a longitud constante o permitiendo un grado limitado de encogimiento (Figura 1.9).

La producción de multifilamentos es similar a cualquier otro proceso de hilatura por fusión, reemplazando el agua por aire de enfriamiento. La única diferencia con otros procesos de fusión consiste en que se aplica una mayor velocidad de embobinado de la fibra sólida con respecto a la velocidad promedio del polímero líquido en los capilares de la filera.

Esta operación de alargamiento no elimina la necesidad de una etapa posterior de estirado para obtener la orientación necesaria para las propiedades deseadas. Como en el caso de los monofilamentos, la operación de estirado se lleva a cabo en caliente.

Cuando las fibras se van a utilizar en multifilamentos se usa un mayor grado de alargamiento que cuando se quieren producir fibras cortas. Los multifilamentos requieren una mayor resistencia y un alargamiento menor que las fibras cortas.



Figura 1.9 Maquina Extrusora de filamento de Polipropileno. (Con Autorización de Italian Textil®)

La producción de materiales de hilatura ligada con diversos polímeros formadores de fibras, es una de las aplicaciones más típicas del polipropileno. Un ejemplo es el Typar que se usa para los recubrimientos de soporte de las alfombras.

En este caso, las fibras que proporcionan la resistencia se hilan y se estiran en una operación continua. Las fibras orientadas se depositan en forma de una trama y se ligan por fusión térmica y presión en ciertas áreas seleccionadas. [3]

1.5 Textiles Técnicos

Consideramos *textiles técnicos* todos aquellos productos textiles que se salen tanto de las aplicaciones como de los procesos de manufactura tradicionales y van dirigidos a satisfacer necesidades específicas haciendo uso de innovaciones tecnológicas. Es habitual considerar doce campos de aplicación en que pueden clasificarse la mayoría de los textiles técnicos. No obstante, debemos considerar dos aspectos importantes: primero, que toda clasificación comporta limitación y por ello hay productos que son difícilmente encuadrables en uno u otro campo y, segundo, que la rápida evolución de I+D+i, puede hacer aparecer nuevos campos, que hoy por hoy aún no contemplamos. [4]. Los campos en que se organizan los textiles técnicos, son los siguientes (Tabla 1.2).

Esta división se ha seguido en la publicación de la colección de dossiers, cuyo nombre genérico es «Nuevas puertas del textil para 2005», impulsado por el Consejo Intertextil Español. [3]

Hoy la evolución tecnológica ya incorpora líneas tales como la Biotecnología, cuyos avances son espectaculares, ya que la modificación genética del algodón, lino, cáñamo, ramio, yute y coco, o de la lana o el control de la síntesis de polímeros específicos, en partículas poliamidas, poliésteres o proteínicos, etcétera, son procesos en pleno desarrollo precompetitivo.

Tabla 1.2. Clasificación de los Textiles Técnicos

	Tipo de Aplicación	Ejemplos
1	Geotextiles	Fibras de refuerzo para cemento, concreto y asfalto.
2	Vestimenta de protección personal	Fibras retardantes a la flama, fibras antiestáticas, chalecos contra balas.
3	Automoción y Transporte	Fibras de carbón para carrocerías,
4	Agricultura	Biomantas con micorrizas, mayas para invernaderos
5	Embalaje	Fibras antimicrobianas para contenedores de alimentos.
6	Edificación	Fibras de refuerzo para cemento y concreto.
7	Medicina e Higiene	Fibras antimicrobianas, Fibras para sutura, textiles contra ácaros
8	Deporte y tiempo libre	Fibras antimicrobianas, textiles que favorecen el transporte de humedad.
9	Calzado e indumentaria	Fibras antimicrobianas, pieles sintéticas, calcetines contra ampollas,
10	Interiorismo y Decoración	Textiles repelentes a líquidos, textiles antiestáticos, textiles contra ácaros
11	Filtración	Fibras de carbón, Fibras para retener metales pesados, fibras de alta resistencia.
12	Protección del medio ambiente	Fibras para retener diferentes tipos de contaminantes.

Los investigadores y técnicos del sector están buscando y aplicando sus mejores esfuerzos en obtener tecnologías y procesos económicamente viables, limpios y que den nuevas prestaciones y usos finales a nuestros productos. [3]

Ya se encuentran en el mercado las aplicaciones de la Nanotecnología a lo largo de la cadena textil. Esta nueva revolución está en marcha, no sólo en el campo de la electrónica o de la medicina; también el sector textil-confección en nuestras variantes (vestuario, hogar y textil técnico), estudia e investiga y empieza a utilizar la Nanotecnología.

Un nanómetro equivale a 10^{-9} m y si se quiere una imagen para mejor comprensión, corresponde a un diámetro de unas 100.000 veces menor que un pelo humano. Bien, aplicando partículas de 50 nanómetros en un polímero de poliamida, incrementa 6 veces la dureza del hilo de poliamida. [3]

En experiencias anteriores, en el Centro de Tecnología Textil, creamos una línea de desarrollo tecnológico para la aplicación de la nanotecnología en el área textil, con apoyo del CONACYT y como producto de este trabajo, desarrollamos la tecnología para la producción de un cobertor de fibra acrílica con propiedades antimicrobianas y con fragancia, resistente a los lavados con una garantía de 8 ciclos de lavado para la fragancia y 25 ciclos para las propiedades antimicrobianas. Con esta misma tecnología se desarrolló una fibra acrílica con propiedades antimicrobianas resistente hasta 50 ciclos de lavado. [5]

1.6 Textiles Antimicrobianos

Se cree que las primeras bacterias fueron vistas por el año 1680 por Antoni van Leeuwenhoek, utilizando un juego de lupas y en sus anotaciones describía lo que estaba viendo que ciertamente mucho tiempo después se demostró que había encontrado bacterias.

La figura más representativa en el estudio microbiológico fue el químico y bacteriológico francés Louis Pasteur quién entre 1870 y 1880, consiguió revelar la importancia de las bacterias como agentes de enfermedades y deterioro. Esto

determinó para que otros científicos investigaran y rápidamente surgió la ciencia bacteriológica.

La vida agitada que llevamos día a día, ha hecho que las personas busquen formas de vencer el estrés y a cuidar la salud tanto física como mental. Una forma de lograr estos objetivos es la actividad física, como la realización de deportes, ciclismo, caminatas, etc.

Esta actividad física hace que el cuerpo humano genere mayor cantidad de impurezas de lo que genera normalmente, en forma de transpiración y ceras, generando así un ambiente adecuado para el crecimiento de microorganismos y si a ese ambiente le sumamos la temperatura y la humedad del cuerpo sin duda tendremos un clima ideal para el desarrollo microbiano. [6]

Estas bacterias se multiplican exponencialmente sin ningún tipo de control y proliferan en la superficie de la piel, que en contacto con la transpiración provocan el mal olor.

El sudor en su mayor proporción está compuesto por agua, pero en una mínima expresión contiene: amoníaco, urea, ácido láctico y sales varias. Esta secreción es liberada por millones de glándulas sudoríparas difundidas por todo el cuerpo especialmente en las manos y pies. Hay otras glándulas que se desarrollan y se activan en la pubertad y son controladas por las propias hormonas del cuerpo, encontrándose en las axilas e ingles. Si a todo esto le agregamos el

ambiente ideal de la temperatura corpórea que oscila entre 30 a 37°C, se transforma propiamente en un caldo de cultivo. [5]

Tal es así que el control bacteriano tiene su inicio hace más de 30 años en productos de cuidado personal como jabones, shampoo, desodorantes, pasta dentífrica, etc. Y en productos del hogar como en detergentes lava vajilla o toallas de limpieza entre otros.

El uso de productos antimicrobianos en la industria textil, era visto como una solución técnica a un problema extremo y sin duda con dificultades de aplicación y costos elevados.

Una prenda textil está vista como un producto que nos brinda abrigo, confort o la posibilidad de vernos más o menos atractivos, sin embargo aún lavando las mismas con agua caliente y dando el aspecto de que están limpias, ellas poseen muchas bacterias que sobreviven al proceso de lavado, desarrollándose en los sustratos textiles, obteniéndose como resultado una prenda contaminada.

Desde hace unos años, las exigencias del consumidor vienen en considerable aumento. Los confeccionistas y diseñadores tienen la necesidad de ofrecer nuevos productos con mayor valor agregado nos enfrenta al desafío de transformar estas prendas en textiles inteligentes.

Con estos objetivos y a través de diferentes tecnologías surgieron varias empresas como AEGIS, MICROBAN, CIBA, CLARIANT que ofrecen una gama de productos antimicrobianos, para dar esta propiedad a los textiles y evitar el crecimiento de bacterias, hongos, moho, algas y para evitar los problemas de degradación y alteraciones concernientes a la salud, originadas por dichos microorganismos, que transforma la transpiración en olores molestos.

Los microorganismos causan inconvenientes en las materias primas de los textiles y productos químicos y por ende en las prendas acabadas, en el almacenaje, en el transporte y durante el uso por el consumidor final. Esto puede ser extremadamente crítico en el caso de quirófanos, laboratorios clínicos o de producción alimentaria, así como también puede suponer desagradables y antiestéticos problemas para los consumidores finales.

Es significativo el impacto económico de la contaminación microbiana, siendo creciente en la actualidad el interés del mercado por estas cuestiones y por las demandas de protección.

Es una evolución clara en este sentido y es que ha habido un aumento de la conciencia a través de los medios de comunicación de la existencia de gérmenes dañinos para el conocimiento del consumidor final. Encuestas realizadas por la CBS en Estados Unidos revelaron que las tres cuartas partes de la población americana son conscientes de la existencia de los gérmenes en sus vidas diarias y

el 61% de las mujeres ya incluyen en sus hábitos de compra productos antibacterianos.[6]

El término antimicrobiano abarca una amplia gama de tecnologías, que pueden proporcionar diversos grados de protección contra los microorganismos y no solo para los productos textiles, también causan serios problemas en hospitales como lo comúnmente llamado “Infección Hospitalaria”, salas quirúrgicas, contaminación en institutos escolares, cuartos de niños con problemas de ácaros, etc.

Las ventajas del uso de un agente antimicrobiano se reflejan en los textiles tratados como:

- Mantener la sensación de una prenda fresca.
- Eliminar los olores creados por las bacterias y los hongos.
- Controlar y elimina la suciedad causada por las bacterias.
- Reducir el riesgo de contaminación.

Las aplicaciones más típicas en textil son:

- Medias y Ropa Intima.
- Ropa deportiva

- Los textiles de protección como: Médicos, Tejidos para el ejército, Textiles para alimentación, Farmacéutica, Tapicería, Alfombras y Cortinas de baño.

Aplicaciones típicas de los Non Woven (no tejidos)

- Higiénico.
- Médico.
- Revestimiento del zapato.
- Filtros Industriales.
- El geotextil.
- Recubrimientos para techos.
- Protección del colchón.
- Tejidos para limpiar.

En los tejidos de cama es donde existe una mayor variedad de textiles implicados con la problemática microbiana, por ejemplo:

- Almohadas.
- Rellenos de poliéster.
- Mantas de acrílico.
- Tejidos y Fundas para colchón.

Los ácaros son definidos como arácnidos. Las dos especies más conocidas son el *dermatophagoides pteronyssimus* y el *dermatophagoides pfarinae*. Sus

medidas suelen ser de 300 a 400 micras de longitud y de 200-250 micras de ancho.

Los ácaros producen en el ser humano problemas como:

- Alergias
- Irritaciones en la piel
- Asma
- Otras enfermedades respiratorias.

Los ácaros al igual que las bacterias y los hongos necesitan:

- El calor
- La humedad
- Comida (escamas de la piel)

Los dormitorios son el escenario ideal para el desarrollo de los ácaros. Las escamas de la piel necesitan ser predigeridas por el hongo *Aspergillus repens*, con el fin de ablandar las escamas de la piel y de esta manera pueden ser digeridas por los ácaros. La tecnología de algunos agente antimicrobianos eliminan el hongo *Aspergillus repens* interrumpiendo su cadena alimenticia controlando así la producción indirecta de los ácaros. [5]

1.7 Agentes Antimicrobianos

Los agentes antimicrobianos son muy diferentes en cuanto a su naturaleza química, al modo de acción, al impacto sobre las personas y el medio ambiente, características de manejo interno en los lugares de aplicación, permanencia sobre los diversos sustratos, costos, y forma de interacción sobre microorganismos perjudiciales y beneficiosos.

No todos los antimicrobianos actúan de la misma manera. La mayoría de ellos son por difusión, puesto que tienen la capacidad de desplazarse mas allá de la superficie sobre la cual han sido aplicados. Esos son los antimicrobianos convencionales que abandonan el textil y entran químicamente en contacto con el microorganismo, o bien reaccionan con él actuando como veneno. En algunos de estos casos los antimicrobianos crean su propio anticuerpo y dejan de tener efectividad. [7]

En cambio otros agentes antimicrobianos contienen sitios activos que forman partes de una macromolécula y por lo tanto no migran, sino que actúan al contacto directo con las bacterias. Estos compuestos no forman un halo de inhibición, aunque sean también efectivos para evitar la proliferación de los microorganismos.

Aunque es un hecho de que el formar un halo de inhibición es una señal de que el agente antimicrobiano se está liberando y eventualmente se va a terminar, hay un gran sector consumidor que prefiere este tipo de productos debido a la idea

de formación del escudo protector. En América se prefieren este tipo de productos, mientras que en Europa los que no forman halo de inhibición.

Entre los compuestos químicos más utilizados como agentes antibacterianos se puede mencionar:

- Los bifenoles clorados (triclosan)
- Organometálicos (Tributil-Estaño, Piritionato de Zinc)
- La plata y el cobre, Zeolitas, Zeolitas de plata y cobre.
- Sales cuaternarias de amonio
- Biguanidina
- Quitosán

1.8 Triclosan

El Triclosan es un derivado fenólico, el 2,4,4, triclora-2-hidroxi-difenil éter, antimicrobiano de amplio espectro, desarrollado en la década del 60, y usado ampliamente en productos de consumo como jabones, detergentes, pasta dental y cosméticos [8,9]. Ofrece excelente estabilidad química en fórmulas compatibles [7]. Poco soluble en agua, lo es en ácidos grasos, atraviesa fácilmente las membranas.

El mecanismo de acción del triclosán es por interrupción de la membrana bacteriana a través del bloqueo de la síntesis de lípidos. El triclosán bloquea el sitio activo de una enzima llamada proteína reductasa transportadora de enoil-acil,

proveniente de los ácidos grasos manufacturados por la bacteria, necesarios para la construcción de la membrana celular y de otras funciones vitales. [10,11]. Actúa también sobre la síntesis de ARN, ácidos nucleicos y proteínas. [12].

El triclosán ha demostrado particular actividad contra bacterias grampositivas [13,14], tiene buena actividad contra bacterias gramnegativas y bacterias multirresistentes, especialmente tiene una excelente actividad para el *Staphylococcus aureus* meticilinoresistente.

Varios reportes demostraron que las preparaciones de triclosán pueden ser útiles para controlar el estafilococo meticilinoresistente y las epidemias por este germen, usándolo para el lavado de las manos y el baño de los pacientes [15,16].

Los estudios in vitro han demostrado amplio espectro de actividad contra virus. La actividad contra hongos y micobacterias es algo inferior. Algunos reportes sugieren una actividad antiinflamatoria adicional a su actividad antibacteriana [17, 18,19].

1.8.1 Aplicaciones Superficiales

De acuerdo a la naturaleza química del triclosan, las primeras aplicaciones textiles fueron con algodón, ya que puede haber una interacción entre los grupos –OH del triclosan, con los grupos –OH de las unidades de glucosa que forman la celulosa del algodón. Sin embargo, estas aplicaciones superficiales no son muy resistentes a los lavados, debido al carácter aniónico de los jabones y detergentes que reaccionan con los grupos ácidos fenólicos.

1.8.2 Aplicaciones dentro de la fibra

El triclosan también se puede incluir en las fibras durante el proceso de extrusión. La mayor o menor dificultad para incluirlo dentro de la fibra, depende de las condiciones de extrusión. Entre más soluble sea el triclosan en el medio de coagulación, va a ser más difícil hacer que permanezca dentro de la fibra.

En la experiencia del desarrollo de una fibra arílica con propiedades antimicrobianas en la planta Crysel del grupo Cydsa, se tuvieron que superar varios obstáculos para lograr que el triclosan permaneciera en la fibra después del baño de coagulación, ya que la solubilidad del triclosan en el solvente DMF (dimetilformamida) es muy alta.

1.9 Microencapsulación

Una forma novedosa de aplicar la polimerización es la encapsulación de sustancias ya sean líquidas, gases o cristales. Esta tecnología tiene aplicaciones en diversas industrias como la farmacéutica, en pesticidas, alimentos, química fina, etc.

Los procesos de encapsulación han sido utilizados desde hace más de 50 años. Fueron en los años 1930 y 1940 por la Nacional Cash Register cuando se desarrollaron para la aplicación comercial de un tinte a partir de gelatina como agente encapsulante mediante un proceso de coacervación. [20]

La encapsulación puede ser considerada como una forma especial de empaquetar en la que un material en particular puede ser cubierto de manera individual, para protegerlo del ambiente; en otras palabras la encapsulación provee de un medio para envasar, separar y almacenar materiales para su posterior liberación. La encapsulación puede ser a escala microscópica, por lo que los términos de encapsulación y microencapsulación, se usan indistintamente. La microencapsulación es un término que incluye a las microcápsulas, micropartículas, nanopartículas y sustancias activas atrapadas o embebidas, aunque existe una terminología específica dependiendo de la industria de aplicación, por ejemplo la industria farmacéutica hace una distinción entre microcápsulas y micro esferas dependiendo de cómo se encuentre distribuido el material encapsulado dentro de la cápsula.[21]

La microencapsulación hoy en día se aplica para preservar y/o proteger numerosos ingredientes comerciales. El material que es cubierto se refiere como fase interna, ingrediente activo o corazón de la microcápsula, y el material que cubre es llamado pared y generalmente no reacciona con el material a encapsular (Tabla 1.3).

Las microcápsulas presentan una variedad amplia de estructuras, normalmente son de geometría esférica, si encierran líquido o gas y de forma irregular si contienen un sólido.

Aunque hay diversas opiniones del intervalo de tamaño al que pertenecen, puede decirse que van de 1 a 1000 μ m. Para preparar las microcápsulas existen

diferentes técnicas, en la literatura de patentes existes más de 200 métodos; sin embargo algunos autores clasifican a los métodos de encapsulación en: físicos o mecánicos y químicos. [21]

Como métodos químicos pueden citarse: Evaporación/extracción del solvente, coacervación simple o compleja, polimerización interfacial, gelificación iónica, incompatibilidad polimérica y atrapamiento en liposomas.

Entre los métodos físicos se encuentran: el secado por aspersión y la encapsulación por lecho fluidizado. La selección del método estará en función del presupuesto, los costos y las propiedades del material a encapsular, el tamaño deseado de las microcápsulas, la aplicación y del mecanismo de liberación.

Tabla 1.3. Ejemplos de materiales usados como pared o coraza y materiales encapsulados para diferentes aplicaciones.

Material Coraza	Material Encapsulado
Proteínas	Antioxidantes
Polisacáridos	Fragancias
Gomas	Sabores
Grasas	Tintas
Poliésteres	Colorantes
Poliamidas	Antimicrobianos
Poliuretanos	Antibióticos
Polímeros vinílicos	Fármacos

1.9.1 Polimerización Interfacial

La polimerización interfacial es, llamada así, porque la reacción ocurre en la interfase de dos líquidos inmiscibles. Dentro de los métodos químicos es uno de los principales para la producción de microcápsulas; esta técnica da lugar a

rendimientos de encapsulación muy elevados (de más de 90%) y origina microcápsulas con cubiertas no biodegradables. [22]

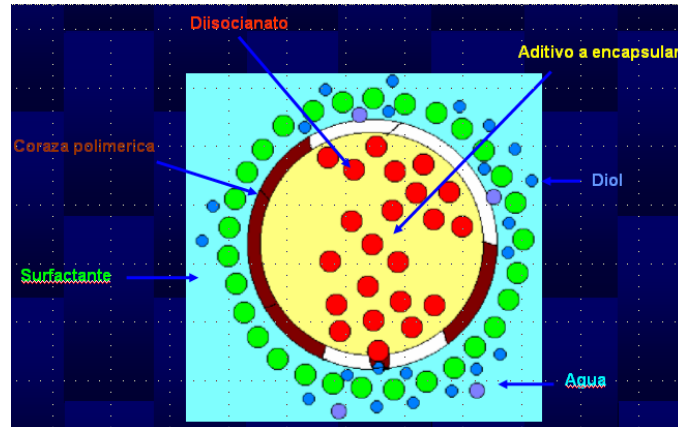


Figura 1.10 Representación gráfica de una polimerización interfacial, entre un diisocianato y un diol.

En la figura 1.10, se representa a reacción de polimerización interfacial entre un diisocianato y un diol. El diisocianato es una sustancia muy reactiva y se emulsifica, junto con el aditivo a encapsular, de tal manera que en cada microgota de fase orgánica, se encuentra el aditivo a encapsular y el diisocianato. El diol reacciona con el diisocianato solo en la superficie de la microgota para formar un poliuretano sólido que actúa como coraza de la microcápsula, dejando atrapado dentro al aditivo a encapsular. Así al término de la reacción, el sistema de emulsión de dos fases líquidas, se convierte en una dispersión de microcápsulas sólidas en un medio acuoso.

Estos sistemas de polimerización no solamente ocurren entre diisocianatos y dioles, sino que también se pueden utilizar diisocianatos y diaminas para formar

poliureas o cloruros de diácidos y dioles para formar poliésteres o cloruros de diácidos y diaminas para formar poliamidas.

En el caso de utilizar un compuesto trifuncional, como trioles o triaminas, la estructura polimérica de la coraza, adquiere una estructura entrecruzada resistente tanto a solventes como a las altas temperaturas.

Además como dioles o diaminas se pueden utilizar pre-polímeros que contengan los grupos funcionales en los extremos y de esta manera las corazas obtenidas tendrán una mayor permeabilidad dejando salir más fácilmente al ingrediente activo.

En fin, manejando las características de los ingredientes formadores de la coraza, se pueden diseñar microcápsulas con una gran variedad de características de acuerdo al tipo de aplicación en que se quieran utilizar las microcápsulas.

Una gama de los pesticidas se ha encapsulado con este método, en los cuáles una solución del pesticida y de un cloruro del diacilo se emulsiona en agua y se agrega una solución acuosa de la amina bifuncional.

Las microcápsulas que se obtienen son durables y resistentes a los choques con las paredes. [23].

1.9.2 Coacervación

Es un método químico de separación de fases. El término coacervación fue introducido para describir la separación de fase líquido/líquido espontánea que

puede ocurrir cuando se mezclan polielectrolitos de cargas opuestas en un medio acuoso.

En el proceso coacervación, consiste de tres pasos: 1) formación de un sistema de tres fases químicamente inmiscibles (una fase líquida o fase continua, un material a recubrir y un material de cobertura o de pared); 2) Deposición del material polimérico líquido que formará la cubierta, sobre el material a cubrir y 3) solidificación de la cubierta.

Tiene ventajas que pueden elaborarse microcápsulas pequeñas como de 4 micras, proporciona buena protección contra pérdidas por volatilización y contra la oxidación. El material encapsulado puede liberarse por presión mecánica o en agua caliente. Este método para preparar las microcápsulas para los sistemas sin carbono del papel de copiado.

1.9.3 Secado por Aspersión

Este método es el más ampliamente usado para encapsular ingredientes alimenticios y es el más económico. Este proceso es en sí uno de deshidratación, pero se considera también de encapsulación ya que puede producir partículas que atrapan el material a cubrir. Por definición, corresponde a la transformación de un fluido en un material sólido, atomizándolo en forma de gotas minúsculas en un medio de secado en caliente. La distribución del tamaño de las partículas obtenidas es en general menor de 100 micras, aunque hay que destacar que ello depende de las condiciones del proceso.

El proceso consiste en la preparación de la emulsión o suspensión del material a encapsular en una solución de encapsulante, la atomización y la deshidratación de las partículas atomizadas. La adecuada selección del atomizador y el agente encapsulante, son factores críticos. Una de las ventajas de este proceso, es que es apropiado para materiales sensibles al calor, ya que el tiempo de exposición a temperaturas elevadas es muy corto (5 a 30 s).

Los encapsulantes o materiales formadores de pared más utilizados para este método han sido: Carbohidratos (almidón y derivados, maltodextrinas, jarabes de maíz, ciclodextrinas, carboximetilcelulosa y derivados); gomas (arábica, mezquite, alginatos de sodio); lípidos (ceras, parafinas, grasa) y proteínas (gelatina, proteína de soya, caseinatos, suero de leche, zeína). Desde luego que el tipo de material encapsulante tendrá influencia en la estabilidad de la emulsión antes de secar y en la vida útil del material deshidratado.

1.9.4 Liposomas

Los liposomas son partículas microscópicas hechas de lípidos y agua principalmente. Su mayor aplicación se ha encontrado en la industria farmacéutica como sistemas de liberación de fármacos para el organismo. Son estructuras compuestas de una bicapa de lípidos que engloban un volumen acuoso, es decir, encapsula.

Se elaboran con moléculas anfifílicas que poseen sitios hidrofóbicos (ácidos grasos, fosfolípidos, etc.) y sitios hidrofílicos (colina, serina, inositol, etc.). Por ejemplo cuando los fosfolípidos como la lecitina se colocan en agua, forman

vesículas hechas de varias capas concéntricas divididas por compartimientos acuosos. En la fase acuosa se coloca el material a encapsular cuando es hidrofílico o bien se agrega en el solvente orgánico donde se disuelven los fosfolípidos, si es lipofílico, en esta técnica se emplea un evaporador rotatorio. Los liposomas se han probado para encapsular aminoácidos.

1.10 Reacciones de los Isocianatos

Los isocianatos son compuestos muy reactivos cuyo grupo funcional es:

$R-N=C=O$, donde R puede ser un grupo alquilo o arilo. El grupo isocianato tiene reacciones de adición nucleofílica. El agente nucleofílico ataca al carbono y uno de los enlaces con el nitrógeno coloca una carga negativa sobre el nitrógeno, en donde se enlaza generalmente un protón. En las Figuras 1.10 y 1.11, se muestra un mecanismo abreviado de la adición de un alcohol a un isocianato y las reacciones más comunes de estos.

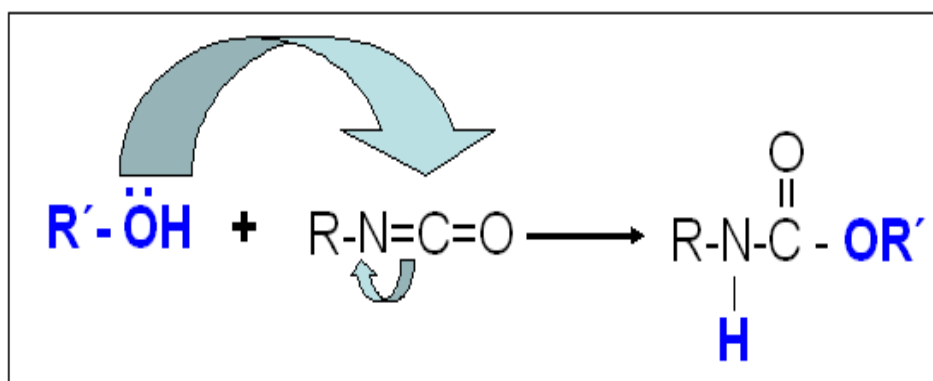


Figura 1.10 Reacción de un alcohol con isocianato

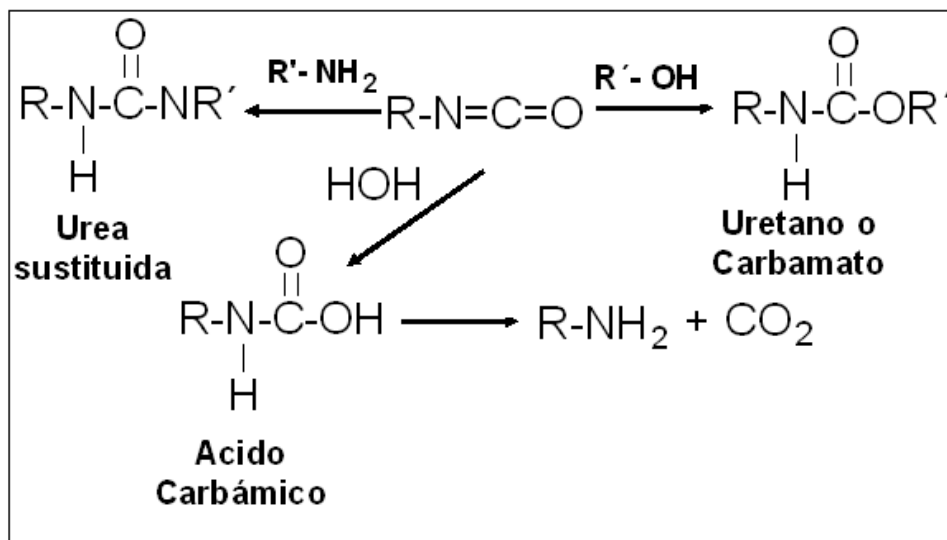


Figura 1.11 Reacciones mas comunes de los isocianatos

CAPITULO 2

MICROBICIDAS Y

TEXTILES

2 MICROBICIDAS Y TEXTILES

2.1 Agentes Antimicrobianos en Textiles

El uso de agentes antimicrobianos en los textiles se ha realizado desde hace muchos años principalmente con dos propósitos:

a) Prevenir la biodegradación de los textiles. En el caso de los textiles de origen natural que están formados por carbohidratos, en la celulosa y de proteínas, en el caso de la lana y la seda. Los microorganismos pueden nutrirse de ellos y acabar con las propiedades textiles de los materiales.

b) Inhibir la actividad de los microorganismos en los textiles. Los textiles, sin importar su origen, por ser materiales porosos, pueden almacenar una gran cantidad de microorganismos que pueden nutrirse del sudor, proliferar de forma exponencial y además de provocar malos olores, pueden transmitir una gran variedad de enfermedades.

La protección contra los microorganismos de los productos textiles pueden ser consecuencia de: [24,25]

- La aplicación de tratamientos de acabado basados en diversos componentes orgánicos. La efectividad y duración del tratamiento depende de la estabilidad de la unión aditivo/fibra.

- La modificación química del polímero componente de la fibra por copolimerización, opción actualmente no viable.
- Una actividad antibacterial intrínseca del polímero componente de la fibra (quitina, quitosan).
- La incorporación de productos antimicrobianos a las fibras químicas en el proceso de hilatura. Su eficacia depende de la solubilidad del aditivo en agua o en el sudor corporal.

Los productos antimicrobianos pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica.

2.1.1 Antimicrobianos de Origen Inorgánico

Entre los agentes antimicrobianos de origen inorgánico se han utilizado algunos derivados de cobre y plata y aun los metales mismos, ya que existen antecedentes desde el año 400 A.C. en que Hipócrates descubrió el uso de cobre y óxido de cobre como agente sanitizante. [26]

Recientemente J. Gavia et al. [27] Presentaron un trabajo donde demuestran las propiedades antimicrobianas de los textiles de algodón y poliéster impregnados con óxido de cobre. Los resultados obtenidos contra bacterias como *Staphylococcus aureus* y contra hongos como *Trichophyton mentagrophytes*,

fueron muy buenos, aunque las cantidades utilizadas para impregnar dichos textiles son relativamente altas, del orden del 10% en peso, base textil.

En el trabajo presentado por M. Gouda y A. Hebeish [28], se muestran los resultados de un nanocompuesto formado por dos agentes antimicrobianos de comprobada actividad, quitosan y óxido de cobre. El nanocompuesto formado, mostró una buena actividad contra hongos y bacterias en productos textiles tratados mediante aplicación superficial, aun después de los lavados. Los textiles tratados fueron de algodón para favorecer la fijación del quitosan.

Qufu Wei et al. [29] Recientemente publicaron la aplicación de un nanocompuesto de plata que fue aplicado durante la extrusión de polipropileno, mediante una novedosa técnica llamada "Sputter coating", ya que de esta manera, se asegura que el material activo permanezca en la superficie y no dentro de la fibra, ya que de no utilizar esta técnica, las partículas de plata que quedarán dentro de la fibra, no son activas contra los microorganismos. El costo de esta novedosa técnica, puede ser un impedimento para aplicaciones comerciales.

2.1.2 Antimicrobianos de Origen Orgánico

Los productos antimicrobianos de origen orgánico más utilizados en el ambiente textil son:

- a) Sales cuaternarias de Amonio

- b) Quitosan
- c) N-haloaminas
- d) Poli-biguanides
- e) Fenoles Halogenados

2.1.3 Sales cuaternarias de amonio

Las sales cuaternarias de amonio conocidas también por su abreviatura en inglés QASs, son biocidas importantes que se han conocido desde hace muchos años por ser agentes antisépticos y desinfectantes efectivos. Para aplicaciones textiles se han utilizado tanto los surfactantes monoamonio como algunos dímeros y otros bifuncionales. Estos grupos amonio pueden estar unidos tanto a grupos alquilo, como arilo y algunos compuestos perfluorados. La actividad antimicrobiana de los QASs, depende tanto de la longitud de la cadena, la presencia de grupos perfluorados, así como también de la cantidad de grupos amonio presentes. [30,31,32].

La actividad antimicrobiana es resultado de la interacción entre los cationes de los QASs y la carga negativa de la membrana celular, dando lugar a la formación de un complejo que interrumpe las funciones celulares del microorganismo. [33,34,35]. También los QASs afectan el DNA bacterial causando pérdida de la habilidad de multiplicarse. [36].

2.1.4 Quitosan

Es bien conocido que el quitosan se obtiene por la desacetilación de la quitina, el cual es un material de origen polisacárido que se obtiene de los exoesqueletos de camarones, insectos y crustáceos. La unidad monomérica del quitosan es la glucosamina. Las ventajas de quitosan como agente antimicrobiano son: su baja toxicidad, biocompatibilidad y biodegradabilidad. [28,37]

Para dar propiedades antimicrobianas a los textiles, el quitosan se ha formulado para aplicarlo superficialmente en las fibras sobretodo de origen celulósico [38,39,40,41] o también se han realizado estudios, donde se presenta la manera de incluirse dentro de la fibra [42,43].

2.1.5 N-Haloaminas

Las N-Haloaminas son compuestos orgánicos heterocíclicos que tienen al menos un átomo de cloro unido de manera covalente al nitrógeno de una amina. Los enlaces N-Cl son de diferente estabilidad y se pueden formar por reacción de una amina con hipoclorito de sodio. Este átomo de cloro en la amina, se puede sustituir por un protón y desplazar un átomo de cloro positivo Cl^+ que puede unirse a una zona negativa del microorganismo, actuando como impedimento para algunas funciones enzimáticas. La ventaja de estos agentes antimicrobianos es

2.1.7 Fenoles Halogenados

El triclosan es el derivado fenólico halogenado mas utilizado como agente antimicrobiano. Este compuesto fue sintetizado y patentado originalmente por Ciba en la década de 1960.

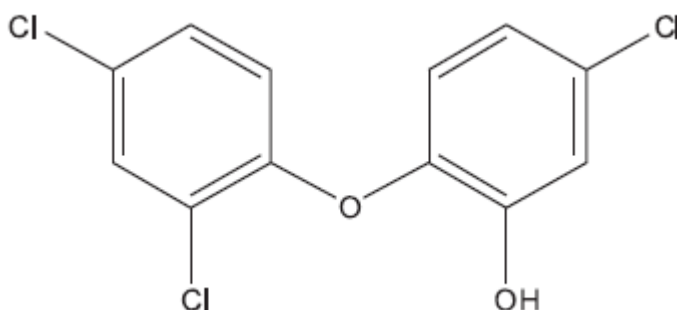


Figura 2.2 Estructura del Triclosan.

2.2 Uso de Triclosan en Textiles

Desde 1970 se han publicado diferentes artículos acerca de la actividad antimicrobiana del triclosan y sus derivados. La actividad antimicrobiana de estos productos, se describe en diversas patentes [46,47] de Ciba Geigy.

En la industria textil, el triclosan se ha utilizado principalmente para las fibras de origen celulósico. En 2004, Payne [48], patentó el tratamiento de algodón y mezclas de algodón con triclosan mezclado con resinas de poliuretano y agentes plastificantes. También se ha utilizado el triclosan en aplicaciones por agotamiento en textiles diferentes de algodón, como en el caso de tejidos de nylon y poliéster [49], aunque la resistencia a los lavados no ha sido muy buena.

Se han preparado algunos de polímeros termoplásticos incorporando triclosan en el proceso de extrusión, como lo reporta Kaylon [50], pero han requerido de cantidades relativamente altas de triclosan para obtener la actividad antibacterial necesaria.

Se ha realizado la incorporación de triclosan en un polímero termoplástico no textil, durante el proceso de polimerización, como se demuestra en el trabajo de Iconomopoulou y colaboradores [51], con el fin de obtener una liberación prolongada del agente antibacterial en los productos hechos con esta resina.

2.2.1 Derivados de Triclosan

En la patente de Li Shulong, de Milliken & Co. [52], se propone el uso de acetato de triclosan, como una alternativa para prolongar el efecto antibacterial en textiles con tratamiento superficial, al disminuir mediante el acetato de triclosan la solubilidad en medio alcalino del triclosan y bajar la volatilidad del mismo.

Se han sintetizado diferentes derivados esterificados de triclosan con otros propósitos diferentes a las aplicaciones textiles, como lo muestra el trabajo de Satyendra Mishra [53] y sus colaboradores, en el que presentan los resultados de una gran variedad de esteres derivados de triclosan con actividad contra la malaria. No se reportan en este artículo los puntos de fusión de los derivados obtenidos, pero de acuerdo a su estructura química, algunos de ellos pueden tener puntos de fusión lo suficientemente altos para resistir los procesos de extrusión.

2.2.2 Agentes Antimicrobianos Microencapsulados

K. Hong y S. Park [54] realizaron un estudio de la microencapsulación de fragancias utilizando la técnica de polimerización interfacial en polímeros tipo poliuretanos y poliureas, para analizar el efecto de diferentes segmentos de poliéter glicol en la formación de la coraza de las microcápsulas y su influencia en la liberación prolongada de la fragancia.

Bogna Goetzendorf–Grabowska et al.[55], encapsularon triclosan en poli(L,l-lactida), logrando microcápsulas de liberación prolongada para dar propiedades antimicrobianas a textiles no-tejidos, aunque la aplicación solo fue de manera superficial y no internamente en la fibra.

Jin-Chul Kim et al. [56], utilizaron el método de microencapsulación por coacervación compleja, entre gelatina y carboximetilcelulosa para encapsular triclosan, utilizando glutaraldehído como agente entrecruzante.

Aunque hay muchas mas referencias acerca de la microencapsulación de triclosan, la mayoría de ellas mencionan que fueron probadas en aplicaciones superficiales y no que hayan sido utilizadas en procesos de extrusión.

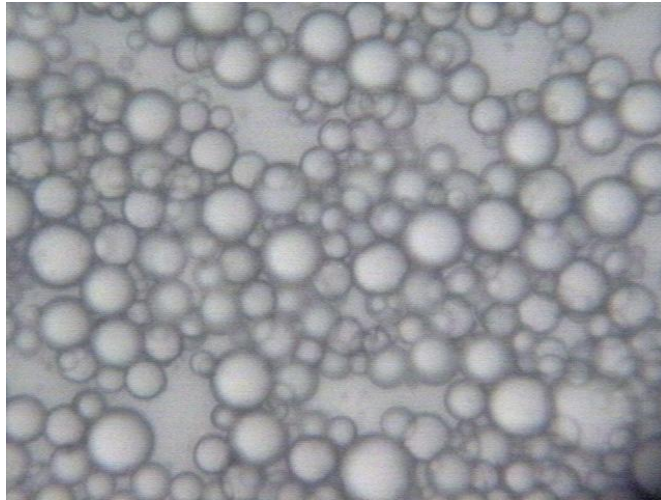


Figura 2.1. Microcápsulas de Triclosan Amplificación 1000X

2.3 Polipropileno Antimicrobiano

El polipropileno por ser una olefina, es muy poco reactivo y por lo tanto es difícil fijar químicamente aditivos a su superficie. Aun así hay algunos artículos donde se presentan algunas estrategias para fijar aditivos antibacteriales a la superficie de fibras y textiles no tejidos de polipropileno.

En 1999 Younsook Shin et al. [57] prepararon un aditivo en base a oligómeros de triclosan de peso molecular cercano a 1800 y grado de desacetilación del 84%. El aditivo fue aplicado sobre un textil no tejido y se probó su eficiencia contra *Proteus vulgaris*, *Staphylococcus aureus*, and *Escherichia coli*. La efectividad fue mejor contra *Proteus vulgaris*. No se reportan pruebas de lavado.

Bhuvanesh Gupta y colaboradores en 2004 [58] y Nishat Anjum y su equipo en 2007 [48]⁵⁹, presentaron una forma de fijar agentes antimicrobianos mediante la irradiación de la superficie de filamentos de polipropileno, para ser utilizado en suturas.

En el trabajo de Yumei Zhang et al.[60] se presenta un estudio de la migración de cloruro de polioxido de metileno-guanidina-estearato, en la preparación de una fibra de polipropileno con propiedades antibacteriales. El trabajo se centra principalmente en la creación de un modelo matemático para representar el fenómeno de migración.

Aunque hay varias patentes y trabajos reportados en la literatura científica acerca de la preparación de fibras, filamentos y tejidos de polipropileno, solo se reporta en 2004 un fabricante de fibras que ofrece fibras y filamentos de polipropileno con propiedades antimicrobianas, como se puede apreciar en la Tabla 2.1.

La Tabla 2.2, fue tomada de la revisión de avances en el tratamiento antimicrobiano a textiles realizado por Yuan Gao Et al. [61], en 2008. En la tabla se pueden observar los diferentes tipos de biocidas que se están utilizando actualmente en diferentes tipos de fibras y ahí podemos observar que en el caso de polipropileno y otras fibras termoplásticas se ha utilizado triclosan, pero las cantidades que se tienen que agregar, son relativamente grandes, para compensar las pérdidas que ocurren en los procesos térmicos, para darle una

protección antimicrobiana adecuada. Esto hace que los productos sean caros y poco accesibles.

Tabla 2.1 Fibras Antimicrobianas comerciales basadas en polímeros sintéticos.[61]

Polímero	Compañía	Marca
Poliéster	Trevira Montfibre Brilen	Trevira Bioactive Terital SANIWEAR Bacterbil
Poliacrílico	Accordis Sterling	Amicor Biofresh
Poliamida	Kaneba R-STAT Nylstar	Livfresh R-STAT Meryl Skinlife
Polipropileno	Asota	Asota AM Sanitary
Cloruro de polivinilo	Rhovyl	Rhovyl's as Antibacterial
Celulosa regenerada	Zimmer AG	Sea Cell Activated

Tabla 2.2 Algunos de los biocidas y fibras donde se recomienda su uso. La columna de método de aplicación se refiere a un tratamiento superficial “F” o dentro de la fibra “I”. [62]

Biocida	Fibra	Método de aplicación	Producto comercial?	Comentarios
Plata	Poliéster	F/I	SI	Liberación lenta, durable pero la plata se puede agotar
	Nylon	I	SI	
	Lana	F	SI	
	Celulosa regenerada	F	SI	
QACs (e.g. AEM 7500)	Algodón	F	SI	Enlace covalente, muy durable, posible resistencia bacteriana
	Poliéster	F	SI	
	Nylon	F	SI	
	Lana	F	NO	
PHMB	Algodón	F	SI	Se necesitan grandes cantidades, posible resistencia bacteriana
	Poliéster	F	SI	
	Nylon	F	SI	
Triclosan	Poliéster	F/I	SI	Se necesitan grandes cantidades, resistencia bacteriana, rompimiento en dioxinas tóxicas, prohibido en algunos países de Europa.
	Nylon	F/I	SI	
	Polipropileno	I	SI	
	Acetato de celulosa	I	SI	
	Fibra acrílica	I	SI	
Quitosan	Algodón	F	NO	Efectos adversos en el manejo, baja durabilidad.
	Poliéster	F	NO	
	Lana	F	NO	
N-Halamina	Algodón	F	NO	Necesita regeneración, olor de cloro residual
	Poliéster	F	NO	
	Nylon	F	NO	
	Lana	F	NO	
Peroxiácidos	Algodón	F	NO	Necesita regeneración, pobre durabilidad.
	Poliéster	F	NO	

CAPITULO 3

MATERIALES Y

METODOLOGÍA

3 MATERIALES Y METODOLOGÍA

3.1 Materiales y Equipo.

El triclosan utilizado fue adquirido directamente con el productor en México, Organosíntesis, S. A. De C.V. El Tolilen diisocianato es de Fluka Chemika grado Técnico 95%(HPLC). Los solventes utilizados como medios de reacción y para la purificación de los productos fueron de J.T. Backer. Los espectros de FTIR se determinaron en un equipo Perkin-Elmer Modelo Spectrum One.

Las mediciones de tamaño de partícula se hicieron en un equipo analizador de partículas por gravedad/centrifugación marca Shimadzu modelo SA-CP3.Rotawash Colour Fastness Testers. M228D con capacidad para 16 cilindros.

3.2 Metodología

3.2.1 Microencapsulación de Triclosan.

La microencapsulación del triclosan se hizo mediante la técnica de polimerización interfacial, es decir, en una polimerización en emulsión, donde la fase orgánica se formó de triclosan, hexano y Tolilen-diisocianato (TDI) y en la fase acuosa se disolvió el surfactante y el etilenglicol (EG). De esta manera, la polimerización entre el TDI y el EG ocurre en la interfase encapsulando al triclosan

y al hexano. Posteriormente el hexano se elimina durante el secado y solo queda el triclosan dentro de las microcápsulas.

3.2.2 Caracterización de las Microcápsulas

- Determinación del tamaño de las microcápsulas en un equipo analizador de partículas por gravedad/centrifugación marca Shimadzu modelo SA-CP3.
- Determinación de la efectividad antibacterial por el método AATCC-147 (98).

3.2.3 Pruebas en productos textiles.

Se probó la efectividad antimicrobiana de las microcápsulas de triclosan tanto en aplicación superficial como dentro de la masa en la extrusión del filamento de polipropileno.

3.2.4 Síntesis del derivado de triclosan

Se sintetizó el derivado de triclosan, mediante la reacción de tolieno diisocianato (TDI) y triclosan de manera que el TDI funcione como molécula puente entre dos moléculas de triclosan, para que al incrementar su peso molecular, aumente su punto de fusión.

3.3 Actividad Antimicrobiana

La evaluación de actividad antimicrobiana se hizo por el método de AATCC-147 (98). Que consiste en colocar el textil sobre una caja petri con agar nutritivo y sembrar estrías paralelas del microorganismo sobre la superficie de la caja y el

textil a evaluar. Después de la incubación de 24 h, se analiza si hubo crecimiento del microorganismo sobre el textil y en caso de que haya halo de inhibición se mide y se reporta en milímetros. Las pruebas se hicieron utilizando la bacteria *Staphylococcus aureus*. Se comprobó la actividad antibacteriana tanto de los aditivos solos como también de los productos textiles adicionados con los aditivos.

3.4 Preparación de Aditivos Concentrados (masterbatches).

Se prepararon los concentrados de los aditivos antimicrobianos incluyéndolos en polietileno a una concentración alta, para luego mezclar los pellets concentrados con polipropileno antes de la extrusión de formación de los filamentos de polipropileno. Se comprobó la actividad antimicrobiana de los aditivos antes de incluirlos en la extrusión del polipropileno.

3.5 Efecto antibacteriano de filamento después de lavado.

Se utilizó el método AATCC 61-1996 Colorfastness to Laundering, Home and Commercial: Accelerated, que consiste en colocar la muestra en un cilindro con agua detergente y balines. Se cierra el cilindro herméticamente y se coloca en un equipo donde gira en un baño de temperatura, durante un periodo de tiempo determinado. El tiempo de permanencia dentro del equipo determina la equivalencia con los ciclos normales de lavado doméstico.

El equipo utilizado fue Rotawash Colour Fastness Testers. M228D con capacidad para 16 cilindros.

CAPITULO 4

PROCEDIMIENTO

EXPERIMENTAL

4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 Síntesis del derivado de Triclosan

La preparación del producto se realizó de acuerdo al siguiente procedimiento:

- En un matraz de 300 ml de tres bocas, se agregan 66.56 g (0.23 mol) de triclosan, 150 ml de hexano, 1 ml de piridina.
- En la boca central del matraz, se colocó un refrigerante y otra se colocó un embudo de separación con y 24.4g (0.140 mol) de 2,4-toluendiisocianato(TDI) disueltos en 50 ml de hexano. En la tercera boca, se colocó un tapón esmerilado.
- El matraz se colocó en un baño maría a 60 °C, se colocó una bala magnética.
- Se inició la agitación magnética y se mantuvo la temperatura del baño a 60°C.
- Mediante en embudo de separación, se agregó lentamente la solución de TDI durante 20 minutos.
- Se mantuvo la reacción en reflujo, durante 60 minutos.
- En el sistema precipitó el producto y se decantó el hexano sobrenadante.
- El producto se lavó con hexano y después con éter etílico.

Se obtuvo un rendimiento de aproximadamente 50%.

4.2 Caracterización del Derivado de Triclosan

La caracterización se hizo mediante espectroscopia de infrarrojo y se determinó el punto de fusión. El espectro de Infrarrojo, se determinó mediante la preparación de una pastilla de bromuro de potasio. El punto de fusión se determinó mediante el equipo Fisher-Johns.

4.3 Preparación de Microcápsulas de Triclosan

Las microcápsulas de triclosan se prepararon de acuerdo al siguiente procedimiento:

- En un recipiente de 2 litros se colocaron 900 mL de agua desmineralizada y 150 g de surfactante.
- En un vaso de 400 mL se disolvieron 30 g de triclosan en 40 mL de hexano.
- Una vez disuelto el triclosan, se agregaron 80 mL de TDI.
- La fase orgánica se emulsificó en la fase acuosa, con ayuda de un dispersor de alta velocidad.
- La emulsión se pasó a un reactor de 2 litros, calentado en baño maría a 40°C y agitado mediante un agitador mecánico a una velocidad aproximada a 1200 rpm.
- Se agregaron lentamente 20 mL de Etilenglicol disueltos en 50 mL de agua y después 15 mL de glicerina en 50 mL de agua.

- Se dejó la reacción durante 60 minutos y se subió la temperatura a 60°C durante 20 minutos más, para evaporar el hexano.
- Al final de la reacción, las microcápsulas se filtraron, se lavaron con agua para eliminar el exceso de surfactante y luego con etanol para eliminar exceso de TDI y triclosan superficial.
- El rendimiento fue aproximadamente del 90%

4.4 Pruebas Antimicrobianas de los productos

Se evaluó la actividad antibacterial tanto del derivado de triclosan como también del triclosan microencapsulado, en muestras de tela mediante la norma AATCC-147. Una muestra de tela se impregnó de una solución del derivado de triclosan y la otra con una suspensión acuosa de las microcápsulas de triclosan.

El método consiste en colocar las muestras de tela sobre una caja petri con agar nutritivo y sembrar las bacterias mediante estrías paralelas. Después de sembrada las bacterias, se colocan las cajas en una incubadora a 30°C y se dejan durante 24 h.

Al día siguiente se observa si hubo o no crecimiento de bacterias sobre la muestra y si hubo algún halo de inhibición. En caso de haber halo de inhibición, se mide y se reporta en milímetros.

4.5 Evaluación de los productos en aplicación superficial

Para aplicar los productos de manera superficial en textiles, se prepararon emulsiones tanto del derivado de triclosan como también del triclosan microencapsulado.

Los textiles de polipropileno se impregnaron con las emulsiones y luego se secaron. La evaluación antibacterial se hizo de acuerdo a la norma AATCC-147. Las pruebas de lavado se hicieron de acuerdo a la norma AATCC-61-2009 que consiste en colocar una muestra textil en un cilindro de acero inoxidable con agua, detergente y balines para simular las condiciones de lavado.

El cilindro se cierra herméticamente y se coloca en un equipo con baño de temperatura controlada, donde gira un bastidor con los cilindros durante determinado tiempo, de acuerdo al número de ciclos de lavado que se quiere simular.

Aunque originalmente esta norma se hizo para evaluar la pérdida de color por el proceso de lavado, se ha utilizado también para evaluar la resistencia de los tratamientos antimicrobianos al proceso de lavado.

4.6 Evaluación de los productos en aplicación durante la extrusión

4.6.1 Extrusión con el Derivado de triclosan (DTCS)

La preparación del producto con el DTCS, se hizo de dos maneras: a) Impregnando una parte de los pellets con una solución concentrada del DTCS y b) Moliendo en caliente el DTCS con polietileno.

a) Se preparó una solución del DTCS en metil-etil-cetona y con esta solución de consistencia pegajosa, se impregnaron los pellets de polipropileno. Una vez secos, se cuantificó la cantidad de producto que quedó pegada a la superficie. Estos pellets se mezclaron con otros de polipropileno nuevo en la proporción necesaria de acuerdo a la concentración de DTCS deseada y se extruyeron para obtener el filamento de polipropileno.

b) Se prepararon 3 masterbatches utilizando como polímero vehículo polietileno de baja densidad de acuerdo al siguiente procedimiento.

1. Se procesaron en un molino a 160°C durante 4 minutos aprox. 4 g de ingrediente activo mezclados con 26 gramos de polietileno de baja de densidad Fluidez 2.

1. Se peletizaron 25 gramos de los 30 que se procesaron.
2. Se tomaron los 25 gramos de muestra y se completaron a 400 gramos con polipropileno fluidez 12.

3. Se procesaron en extrusor de filamento a 90 rpm de velocidad de rodillos y a las temperaturas de 240°C. (Figura 5.8)

4.6.2 Extrusión con Triclosan Microencapsulado

Las microcápsulas se molieron y cribaron para eliminar los grumos y el producto resultante se procesó con polietileno, de acuerdo al método descrito en la sección anterior 4.6.2 b.

4.7 Evaluación de la actividad Antimicrobiana

La actividad antimicrobiana de los productos obtenidos se determinó mediante la norma AATCC-147 antes y después de las pruebas de lavado que se hicieron de acuerdo a la norma AATCC-61.

CAPITULO 5

RESULTADOS Y

DISCUSIONES

5 RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1 Síntesis del derivado de Triclosan (DTCS).

El DTCS que se preparó fue en base a la reacción entre un isocianato bifuncional que es el Toluendiisocianato (TDI) y el Triclosan (TCS) para formar un uretano doble de triclosan. Con el fin de aumentar la resistencia térmica por el incremento en el peso molecular del producto y porque de acuerdo a las tablas de propiedades los derivados uretano de los fenoles tienen puntos de fusión más altos que los mismos, por ejemplo fenol tiene un p.f. de 42°C y su α -naftiluretano tiene p.f. 133°C. El p-clorofenol p.f. 43°C y su α -naftiluretano 166°C.

En la Figura 5.1 se muestran las estructuras de triclosan y del derivado preparado.

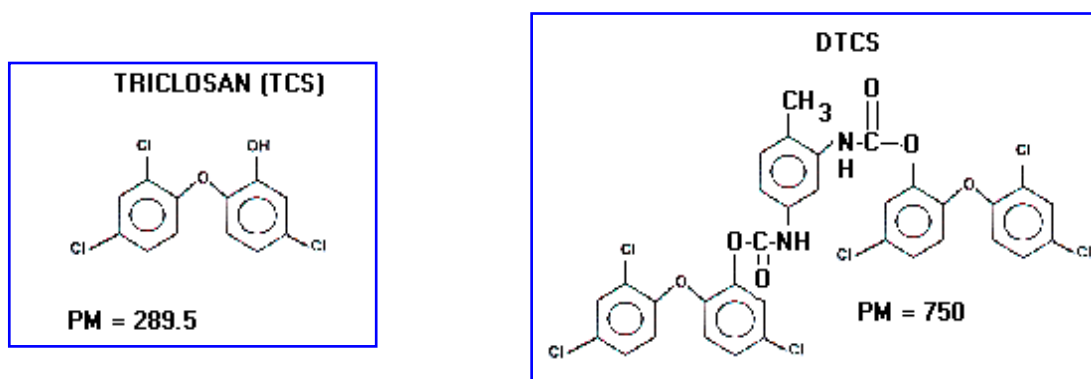


Figura. 5.1 Estructuras moleculares del Triclosan y su derivado de Toluendiisocianato

De acuerdo a la literatura la reacción de un isocianato con fenol es una reacción sencilla, sin embargo en el caso particular de triclosan no lo es tanto, debido principalmente al tamaño de la molécula, es decir, al impedimento estérico.

Se probaron varios métodos de obtención del derivado tipo uretano del triclosan (DTCS), las condiciones y resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 5.1. Resumen de condiciones de la reacción entre TDI y TCS

No.	Solvente	Temp.°C	Tiempo h	Observaciones
1	Sin	60	2	Se forma un sólido de aspecto chicloso.
2	Hexano	60	3	Al final de la reacción quedaron dos fases una sólida inferior otra líquida superior.
3	Tolueno	120	3	Sólido blanco gelatinoso. Al calentar se formó un liquido amarillo y precipitado blanco.
4	NaOH/H ₂ O	100	3	Precipitado rojizo de consistencia chiclosa y fase acuosa sobrenadante.

Los productos de reacción se trataron para eliminar las materias primas no reaccionadas. El triclosan se eliminó lavando con alcohol, hexano o solución de hidróxido de sodio al 5%. Para eliminar el TDI no reaccionado, se lavó con etanol.

En sistema de la reacción entre el TDI y el triclosan, es posible que se pueda encontrar:

- Triclosan sin reaccionar

- TDI sin reaccionar : Se convierte en 2,4-Diamitolueno
- Derivado de triclosan monosustituido, formado por la reacción 1 a 1 entre triclosan y TDI.
- Derivado de triclosan disustituido, formado por la reacción 2 a 1 entre triclosan y TDI.

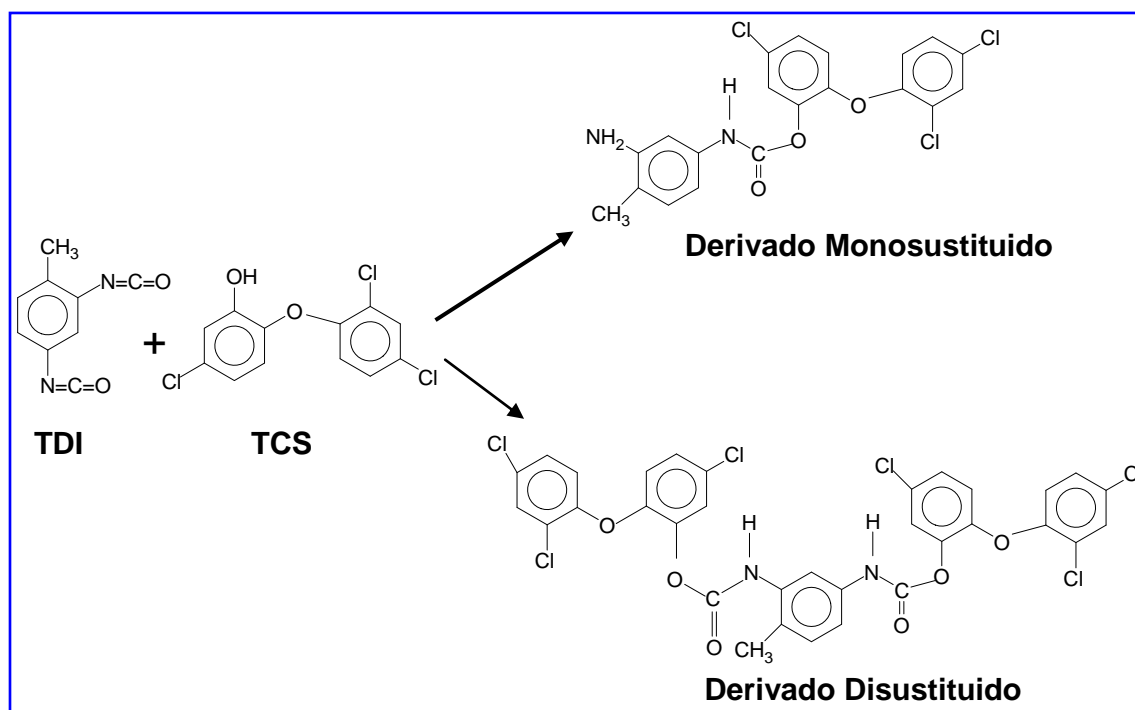


Figura 5.2 Esquema de la reacción entre Toluendiisocianato (TDI) y Triclosan (TCS), para formar los derivados mono y disustituidos.

Durante la reacción y dependiendo de las condiciones y las proporciones de los reactivos, se pueden formar los dos derivados, además de otros posibles subproductos.

Se dedicó bastante tiempo a la separación de productos y a la caracterización de los mismos, ya que inicialmente se creía haber aislado el derivado bifuncional de triclosan, como un sólido ligeramente café con un punto de fusión arriba de 300, (compuesto X), de acuerdo al termograma obtenido mediante el calorímetro diferencial de barrido y cuya gráfica se encuentra en la Figura 5.2. El Triclosan mostró un punto de fusión de 62°C y el compuesto X, de 322°C.

El punto de fusión fue una técnica rápida y sencilla para poder distinguir entre estos productos. En la Tabla 5.2, se muestran los puntos de fusión de los productos aislados.

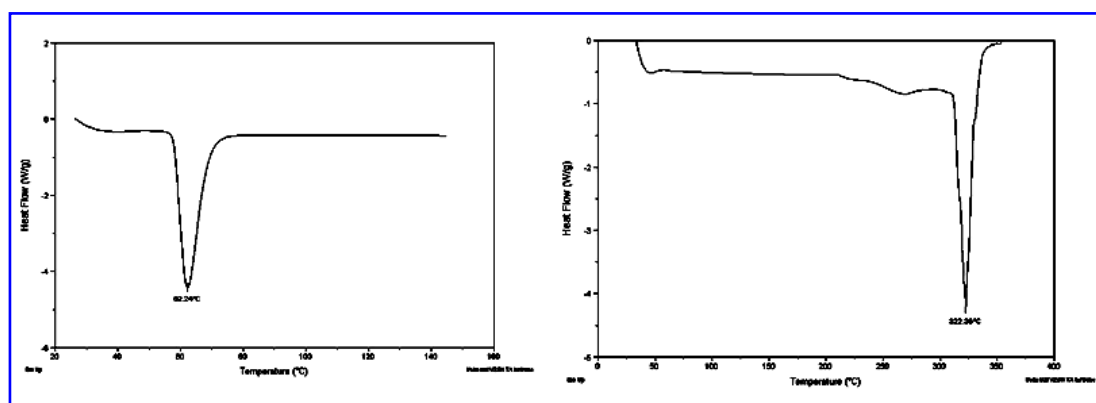


Figura 5.2 Termogramas de Triclosan (izquierda) y uno de los productos aislado al que se le llamó compuesto X.

La formación de un compuesto con punto de fusión tan alto se puede explicar por medio de las reacciones laterales o no deseadas que pueden ocurrir en el sistema trabajado. En la Figura 5.3 se muestra un esquema con las reacciones características del grupo funcional isocianato.

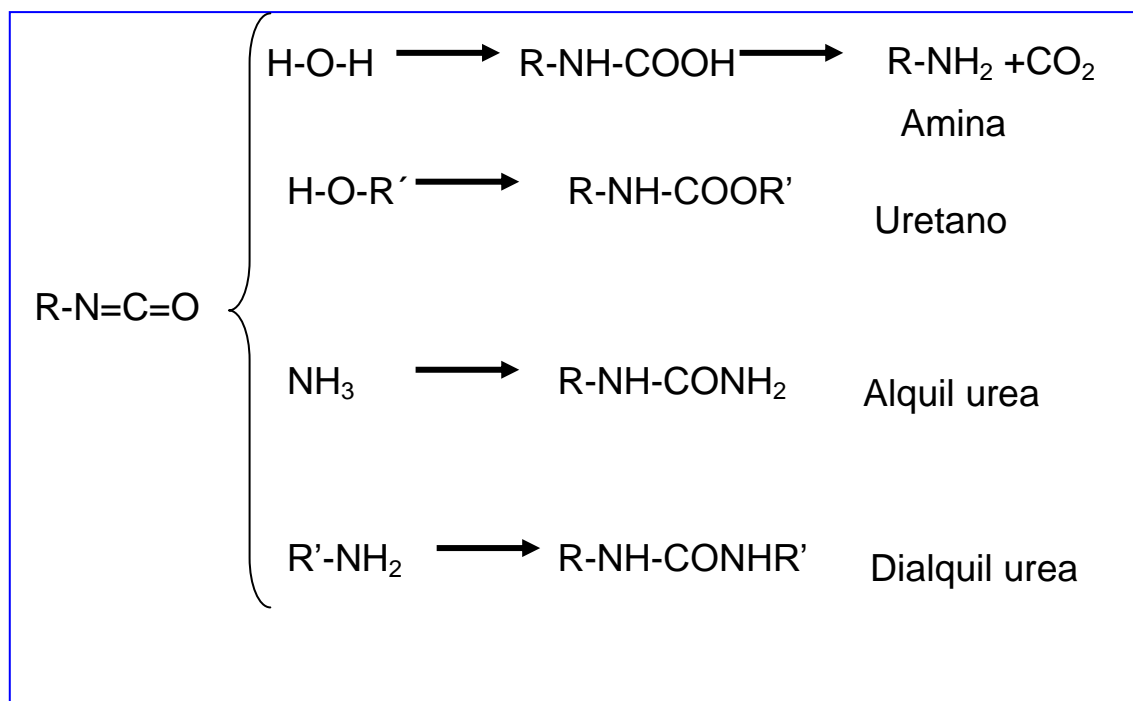


Figura 5.3 Esquema de las reacciones del grupo funcional isocianato.

En el esquema anterior, se puede observar que los isocianatos reaccionan con agua para formar primero un ácido carbámico que es inestable y descompone formando una amina y eliminando anhídrido carbónico.

Es conocido que los isocianatos con el tiempo van formando con la humedad del ambiente que entra a los frascos cuando se abren, pequeñas cantidades de ureas sustituidas, ya que las aminas formadas por la reacción con

la humedad, reaccionan a su vez con el isocianato formando ureas. En el caso del TDI, el esquema con los productos de reacción, se muestra en las Figuras 5.4 y 5.5.

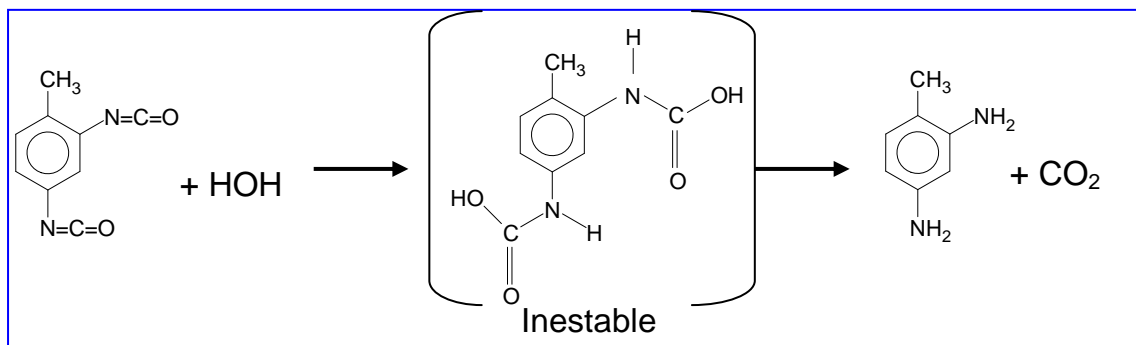


Figura 5.4 Reacción del Toluendiisocianato (TDI) con agua, para formar 2,4-diaminotolueno.

El 2,4-diaminotolueno (DAT) que se forma por la reacción mostrada en la Figura 5.4, reacciona con el TDI como se muestra en el siguiente esquema:

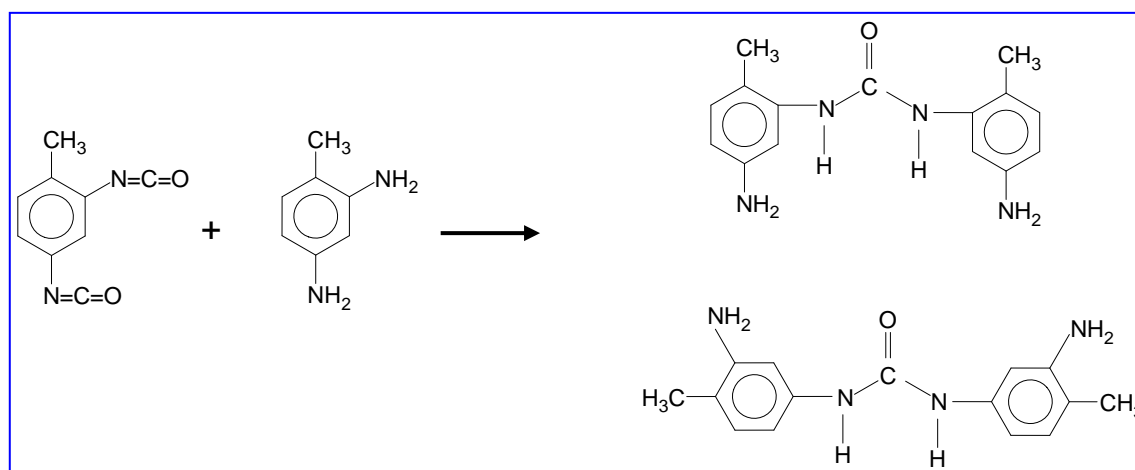


Figura 5.5 Reacción entre Toluendiisocianato (TDI) y Diaminotolueno (DAT) para formar difenilureas.

Se han reportado en la patente 260391 española de Geigy [63], varios derivados de difenilurea con puntos de fusión cercanos a 300°C que además también tienen actividad insecticida y antimicrobiana.

La estructura del compuesto X, aun no está bien clara, porque además de los productos señalados en la Figura 5.5, puede haber muchas otras combinaciones e incluso es posible que se pueda formar una poliurea. Dado que la caracterización del compuesto X, no es el esencial para cumplir con los objetivos de la tesis, se decidió dejarla para un trabajo posterior.

La asignación de estructuras de la Tabla 5.2 de los diferentes compuestos aislados para la reacción entre triclosan y toluendiisocianato, se realizó de acuerdo al análisis espectroscópico de FTIR que se hizo para cada uno de ellos y que se presenta en la siguiente sección.

Tabla 5.2. Algunas propiedades físicas de los productos del sistema de reacción.

Producto	Punto de Fusión	Otras características
Triclosan	56-58 °C	Soluble en etanol y hexano. Soluble en sosa diluida.
2,4 diamino-tolueno	99-100°C	Ligeramente soluble en agua y soluble en ácido diluido.
DTCS Mono-sustituido	125-130 °C	Insoluble en agua, ligeramente soluble en ácido diluido.
DTCS Di-sustituido	165-170°C	Insoluble en hexano, Insoluble en etanol
Compuesto X derivado de difenilurea	322°C	Insoluble e etanol, insoluble en hexano.

5.2 Caracterización de los productos de la reacción entre triclosan y toluendiisocianato.

La espectroscopia de FTIR es una buena herramienta para el análisis de los compuestos orgánicos, ya que proporciona información de los tipos de enlaces que se encuentran en una molécula.

A continuación se presenta la caracterización de los espectros de infrarrojo de las dos materias primas de la reacción TDI y TCS.

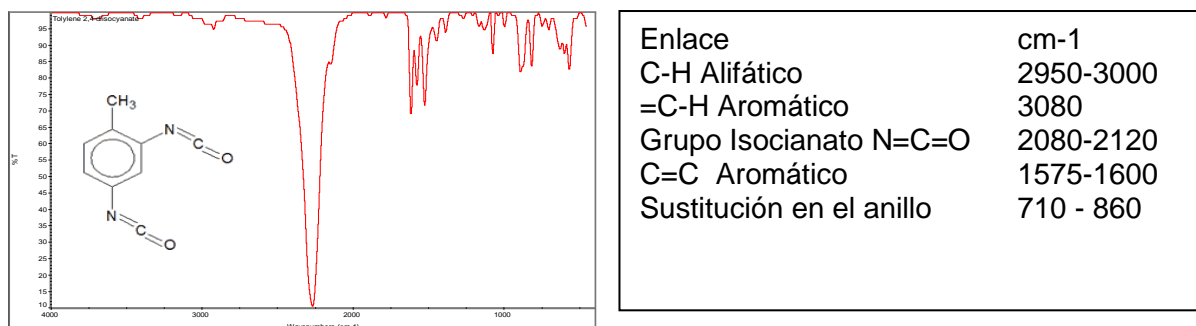


Figura 5.6. Espectro de FTIR de Toluendiisocianato (TDI) y la tabla de sus principales señales.

En el caso de TDI, la señal característica del grupo isocianato, nos permite identificar claramente al isocianato que no haya reaccionado, ya que en esta región entre 2000 y 2800 cm^{-1} son muy pocos los tipos de enlaces que se presentan. En esta región aparecen generalmente enlaces múltiples, como triple enlace en los nitrilos y en los alquinos, además de los isocianatos $\text{N}=\text{C}=\text{O}$. Nótese

que las señales correspondientes a los C-H en el espectro son relativamente pequeñas, ya que la intensidad de la señal del grupo isocianato es de mucho mayor intensidad que las otras.

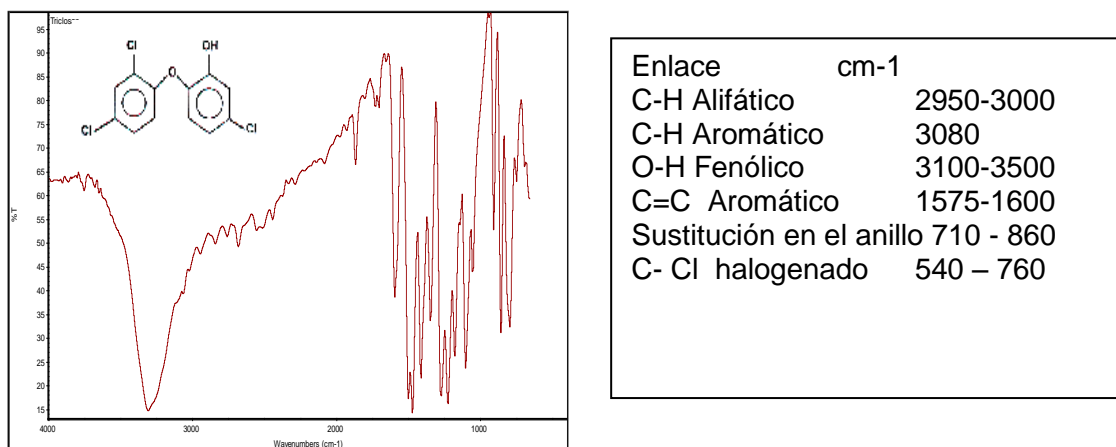


Figura 5.7. Espectro de FTIR de triclosan (TCS) y la tabla de sus principales señales.

En el Triclosan las señales características son las correspondientes a los grupos: -OH, éter C-O-C y C-Cl. De estas señales aparecerán en el producto las dos últimas pero no la primera, ya que el grupo -OH se transforma en -O-C=O correspondiente a la parte éster del grupo uretano. El grupo uretano puede considerarse como un grupo doble formado por un grupo éster y un grupo amida.

Una vez identificadas las señales principales de las materias primas que intervienen en la formación del derivado de Triclosan DTCS, podemos analizar las señales esperadas en el espectro de éste último.

El único grupo funcional del triclosan que interviene en la reacción es el grupo -OH, es por eso que los demás van a permanecer. La señal del grupo

uretano es característica ya que es un grupo C=O tanto de éster como de amida y es por eso que aparece arriba de un éster normal.

Tabla 5.3. Relación de señales de las materias primas y del producto di-substituido esperado.

Enlace	cm-1	Observaciones
C-H Alifático	2950-3000	No cambia
C-H Aromático	3080	No cambia
O-H Fenólico	3100-3500	Desaparece
C=C Aromático	1575-1600	No cambia
Sustitución en el anillo	710 – 860	No cambia
C- Cl halogenado	540 – 760	No cambia
Grupo Isocianato	2080-2120	Desaparece
Ester y amida del uretano	1720-1740	Aparece

En la figura 5.8. Se muestran los espectros de las materias primas, Triclosan y TDI, comparados contra el espectro del producto obtenido. Este es un ejemplo claro de la importancia de la espectroscopia como una herramienta para el seguimiento de la síntesis orgánica.

En el espectro del producto, podemos observar claramente que la señal correspondiente al grupo isocianato en el espectro del TDI, se repite en el producto, lo que indica que el producto no es puro, ya que hay mezcla con el TDI. Por otra parte, la señal a 1730 cm^{-1} en el producto, no aparece en las materias primas, lo que indica que se trata de un nuevo tipo de enlace formado. De acuerdo a la tabla 5.3, corresponde al grupo uretano y para confirmarlo, se presenta un espectro típico de un compuesto uretano.

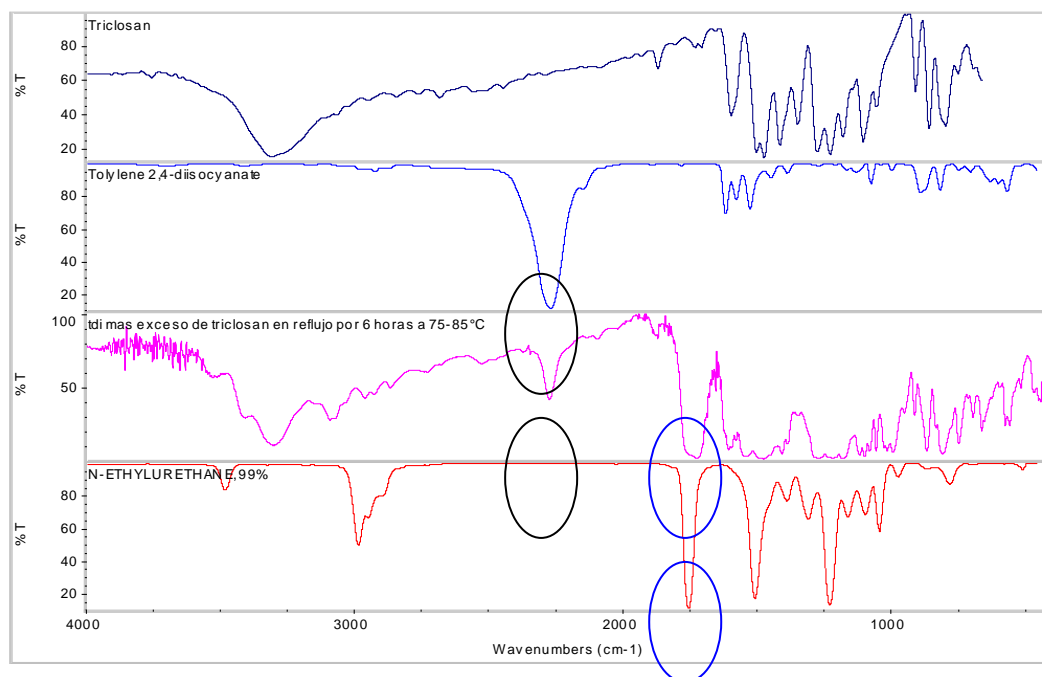


Figura 5.8. Espectros de las materias primas y del producto obtenido.

En la Figura 5.9, se presentan los espectros de los derivados de triclosan antes y después de purificados. Se puede observar que conforme se purifica el producto, las señales del espectro son más nítidas.

Aunque se cuenta ya con algunas evidencias de que el producto obtenido es el producto deseado, puede quedar una duda acerca de que si el producto es mono o disustituido. Pudiera tratarse de un derivado de la reacción entre una molécula de TDI y una de TCS o una de TDI y dos moléculas de TCS.

En el primer caso el grupo isocianato no reaccionado se convertiría en un grupo amino, ya por las condiciones de purificación del producto el contacto con agua o humedad del ambiente convertiría a este grupo en un ácido carbámico que luego pasaría a formar un grupo amino. La señal del grupo amino aparecería como un doblete entre 3300 y 3500 cm^{-1} .

En los espectros mostrados no aparece dicha señal, por lo tanto lo más probable es que se trate del producto deseado, es decir del di-sustituido.

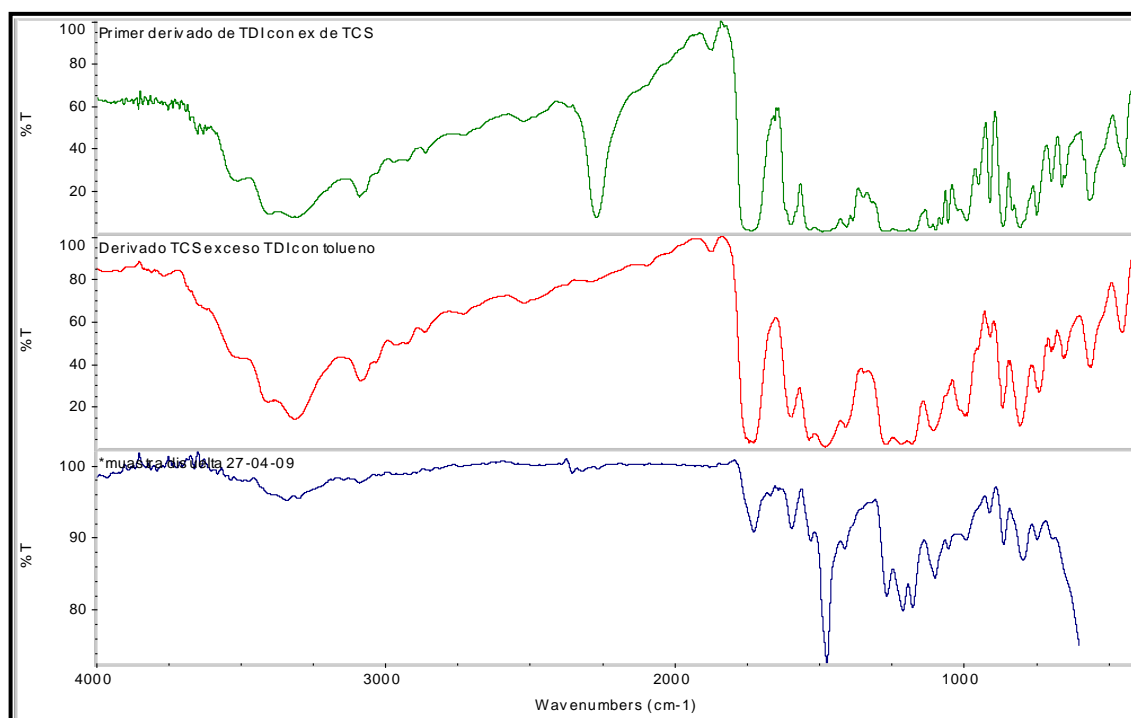


Figura 5.9 Espectros de DTCS antes y después de purificado.

El producto con punto de fusión entre 125 y 130°C, se atribuyó al derivado mono-sustituido de triclosan, cuyo espectro y estructura, se muestran en la Figura 5.10.

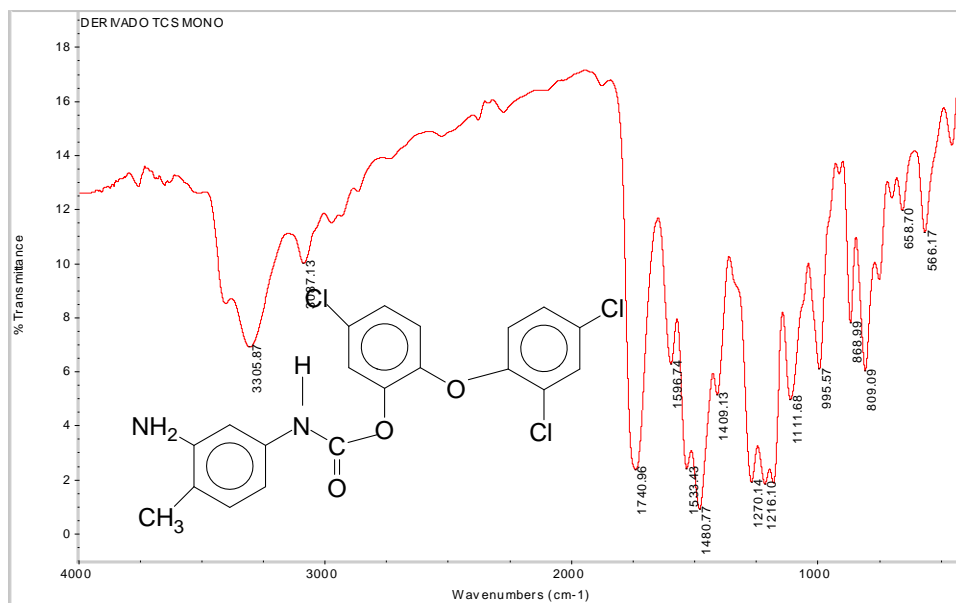


Fig. 5.10 Espectro del derivado monosustituido de triclosan

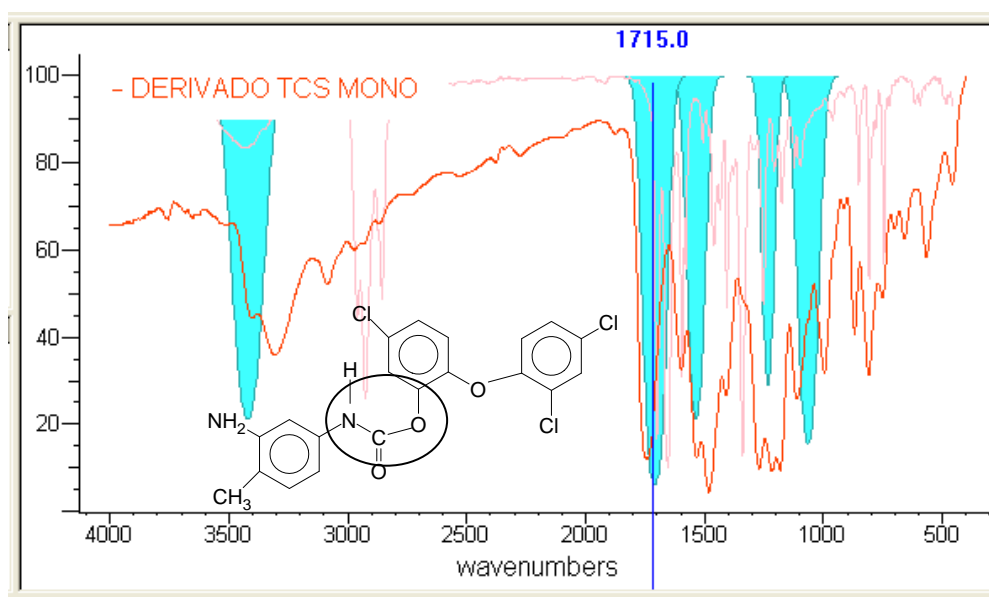


Figura 5.11 Espectro del derivado monosustituido de triclosan, comparado contra las señales características de uretano.

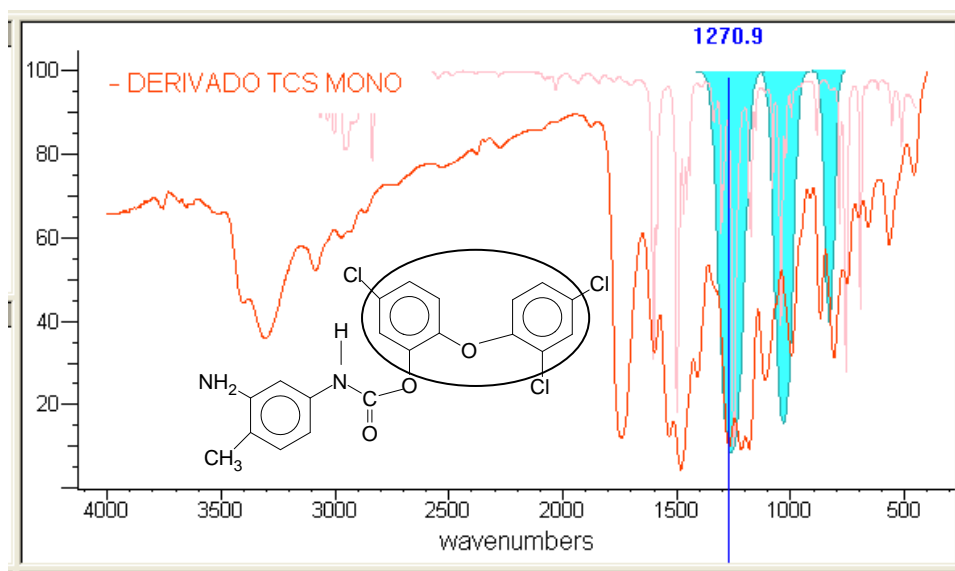


Figura 5.12 Espectro FTIR del derivado monosustituido comparado contra las señales características de un fenil éter.

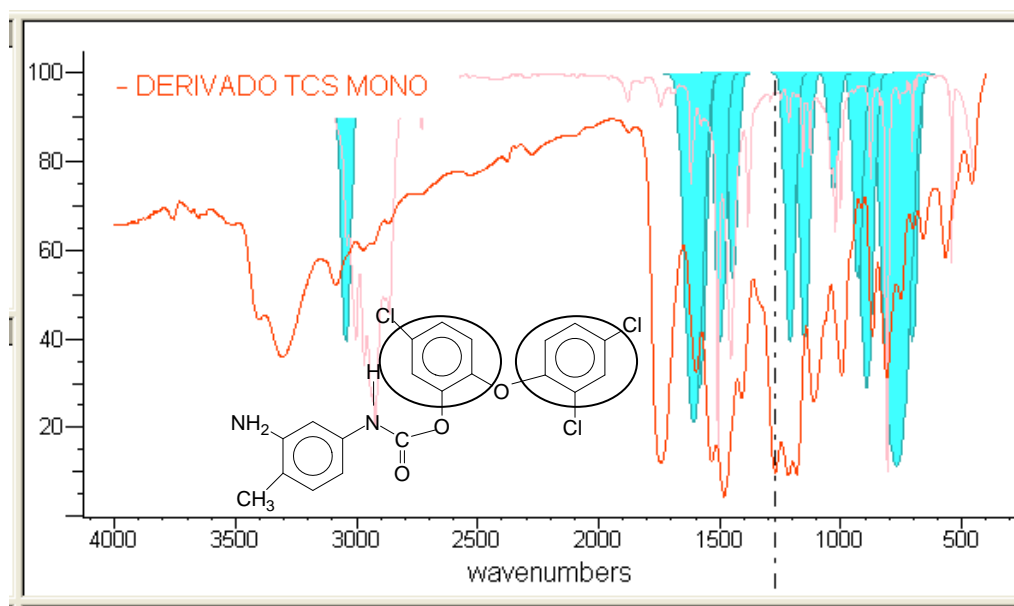


Figura 5.13 Espectro de FTIR del derivado monosustituido comparado contra las señales características de anillo aromático trisustituido.

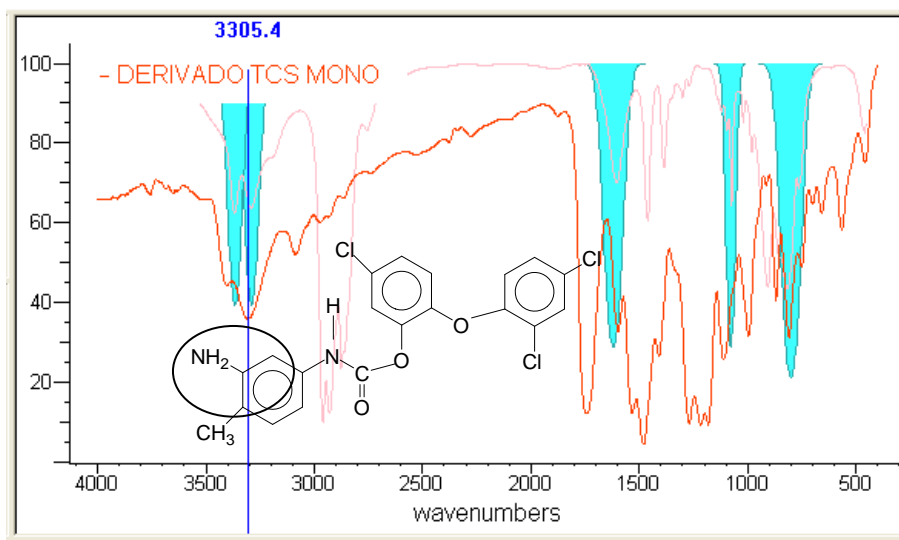


Figura 5.14 Espectro del derivado monosustituido comparado contra las señales de amina aromática.

De acuerdo a las Figuras 5.10 a la 5.14, el espectro de FTIR del derivado monosustituido de triclosan se ajusta aceptablemente a las señales características de las diferentes partes que lo conforman.

Una de las señales características es la que se muestra en la Figura 5.14 y se trata de la señal característica del grupo NH₂ que se presenta como dos bandas entre 3250 y 3450. Esta señal no debe presentarse en el caso del derivado di-sustituido.

En el caso del derivado di-sustituido, con un punto de fusión de 165-170°C que fue la molécula objetivo a sintetizar para probar su eficiencia como agente

antibacterial, su estructura y su espectro se encuentran en la Figura 5.15. Se puede apreciar que en lugar de las dos señales características del grupo NH_2 , aparece solo una, correspondiente al grupo amido sustituido $\text{O}=\text{C}-\text{NHR}$, como una sola banda a 3288cm^{-1} .

En las Figuras 5.16 a 5.18, se muestran las comparaciones del espectro contra las señales características de las otras partes de la molécula que la conforman.

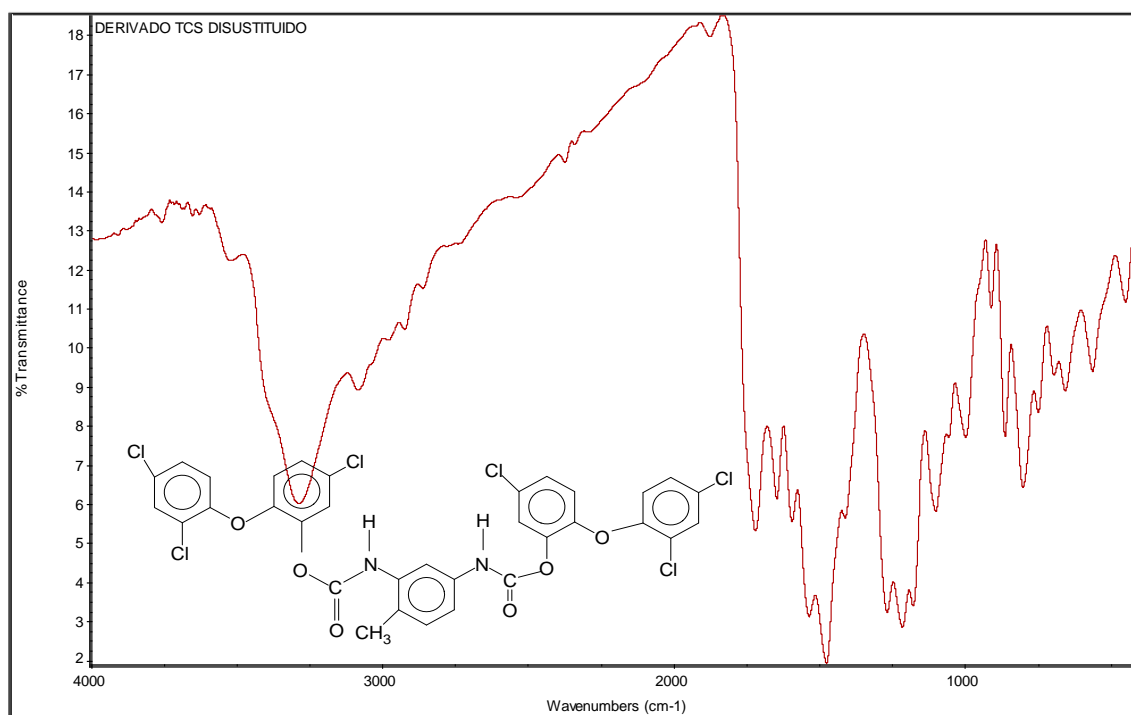


Figura 5.15 Estructura y espectro de FTIR del derivado di-sustituido del triclosan.

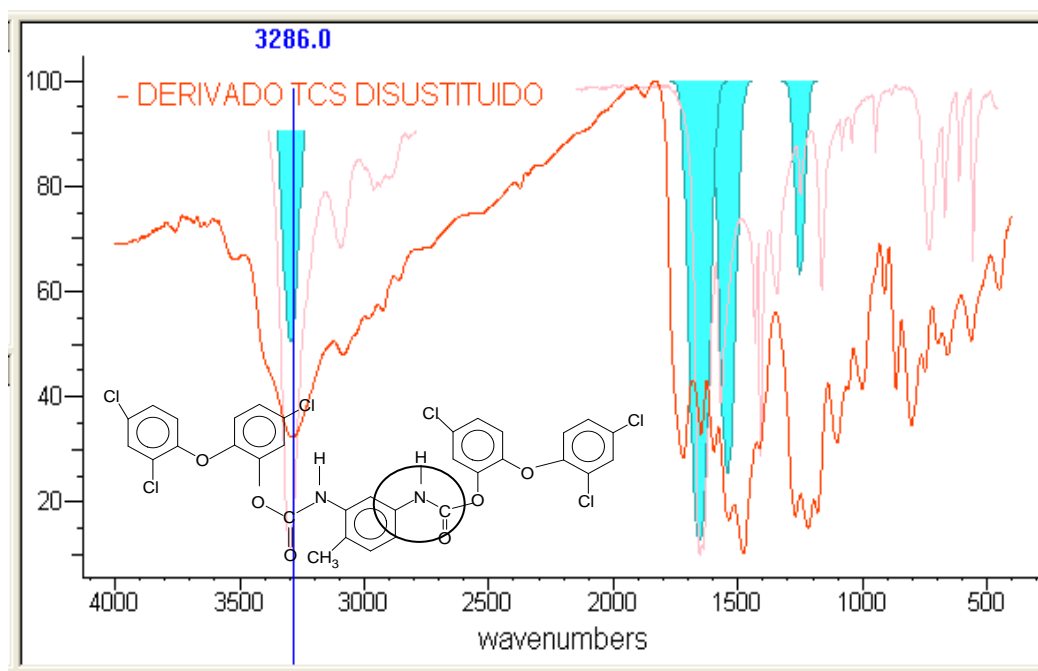


Figura 5.16 Espectro de FTIR del derivado di-sustituido, comparado contra las señales características del grupo amida sustituido.

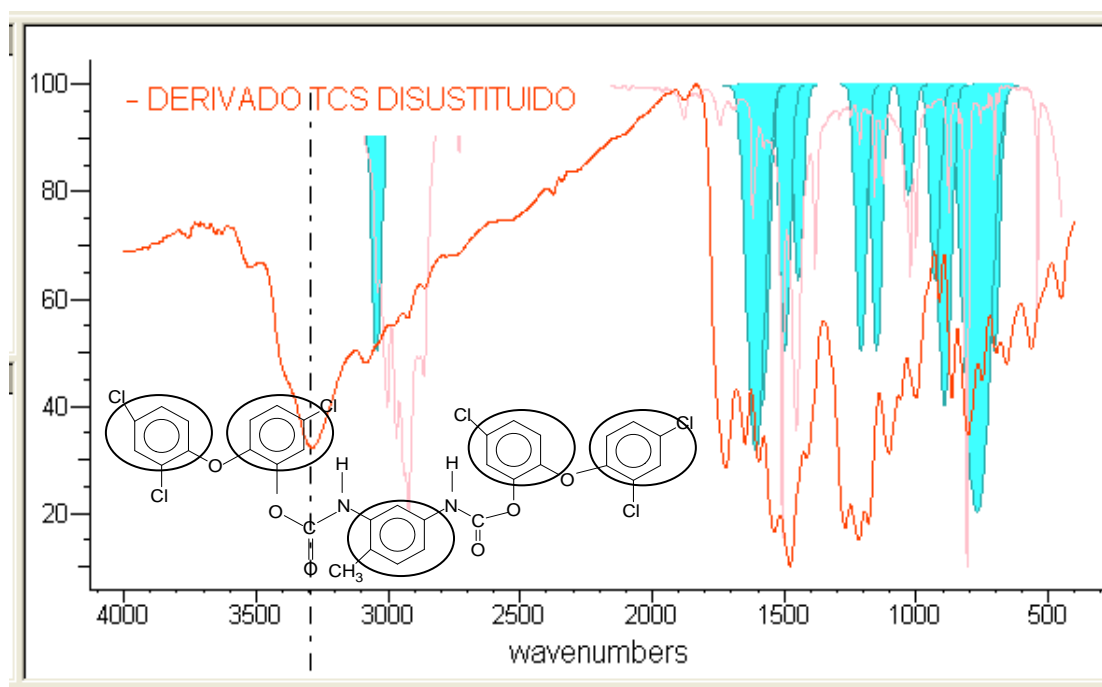


Figura 5.17 Espectro del derivado di-sustituido comparado contra las señales características de anillo aromático tri-sustituido.

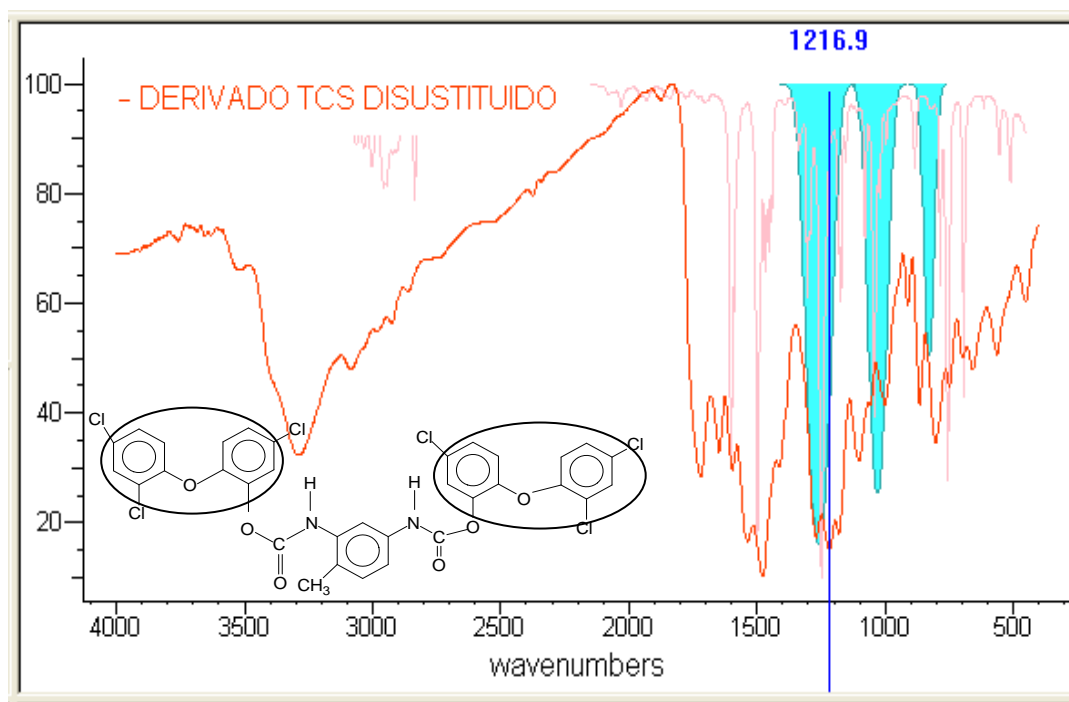


Figura 5.18 Espectro del derivado di-sustituido comparado contra las señales características de un éter aromático.

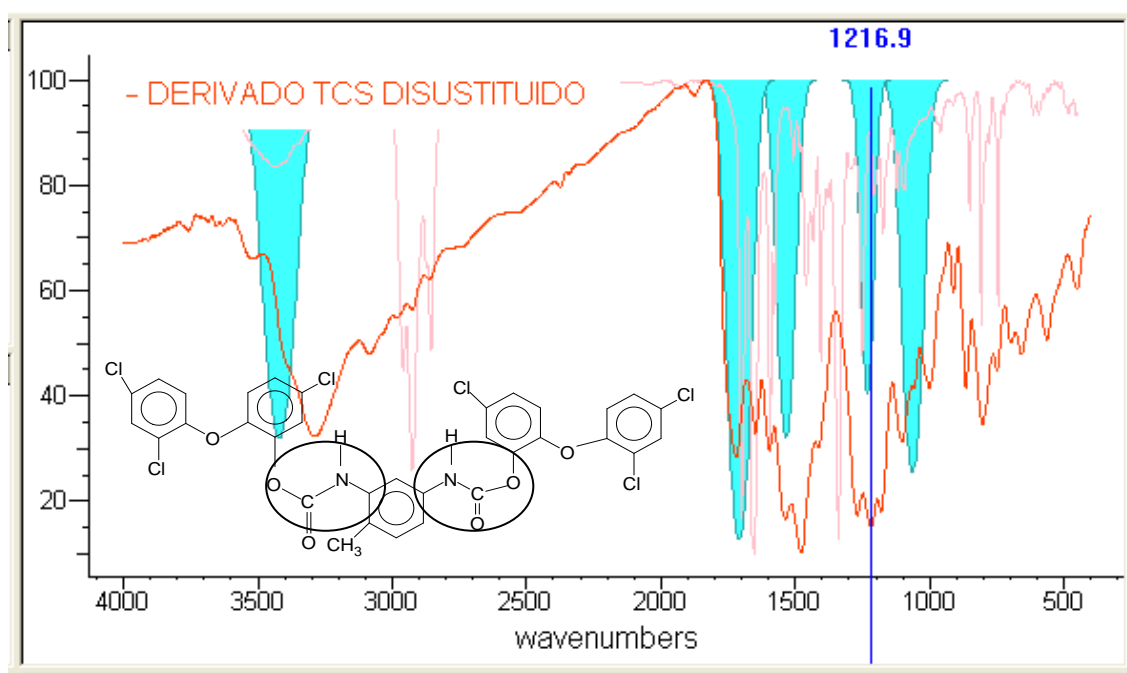


Figura 5.18 Espectro del derivado di-sustituido comparado contra las señales características del grupo uretano.

El compuesto con punto de fusión de 322°C, causó confusión, ya que inicialmente se sospechaba que fuera el derivado di-sustituido, ya que en las primeras reacciones que se hicieron, no se aislaron adecuadamente los diferentes productos de la reacción, sino que se consideraba que debido a la alta reactividad de los grupos isocianatos, la reacción prácticamente iba alcanzar el 100% de conversión, pero no fue así, ya que dependiendo de las condiciones de la reacción y de las técnicas de recuperación, se obtuvieron productos con puntos de fusión diferentes. Este producto no se pudo volver a obtener cuando las síntesis se realizaron con más cuidado y eso mismo complicó la interpretación de su estructura y la explicación de su formación.

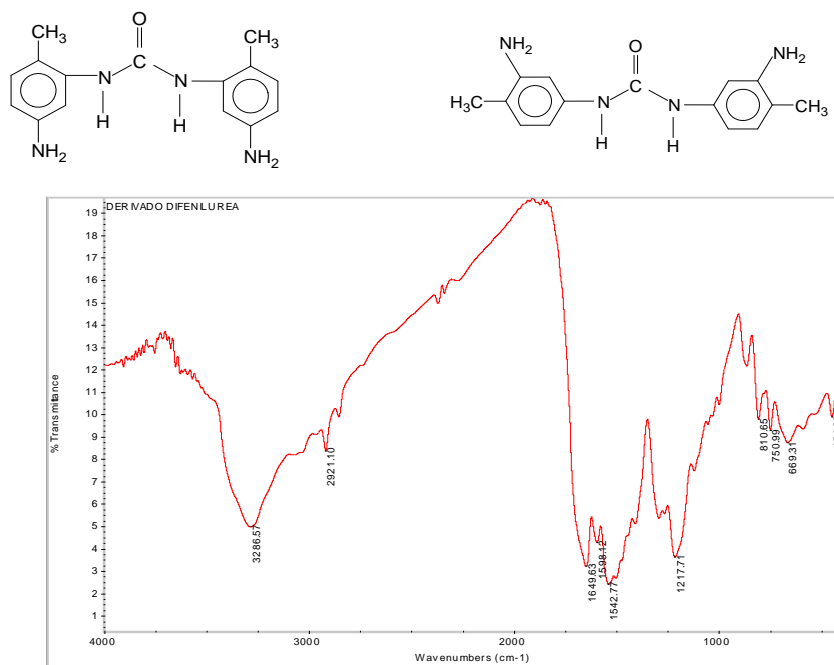


Figura 5.19 Estructuras y Espectro de los productos tipo fenilurea sustituida, obtenidos como subproductos de la reacción.

En las Figuras 5.19 a 5.21, se presentan las evidencias de las bandas características de una difenilurea, comparadas contra el espectro del compuesto al que se llamó compuesto X.

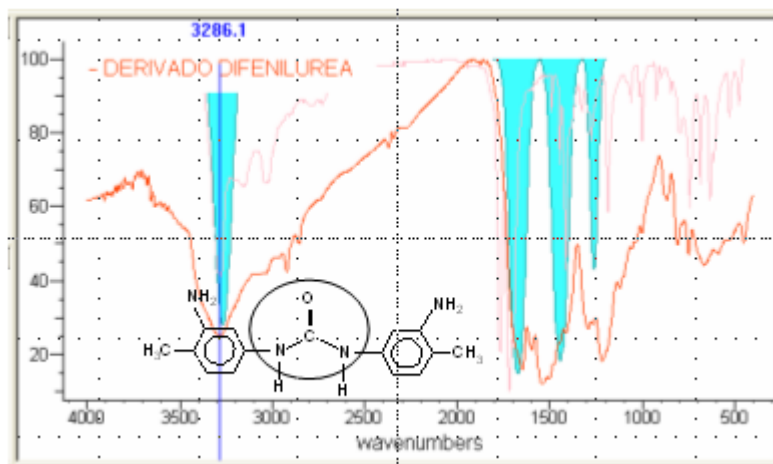


Figura 5.20 Espectro del compuesto identificado como di-fenilurea comparado contra las bandas características del grupo funcional.

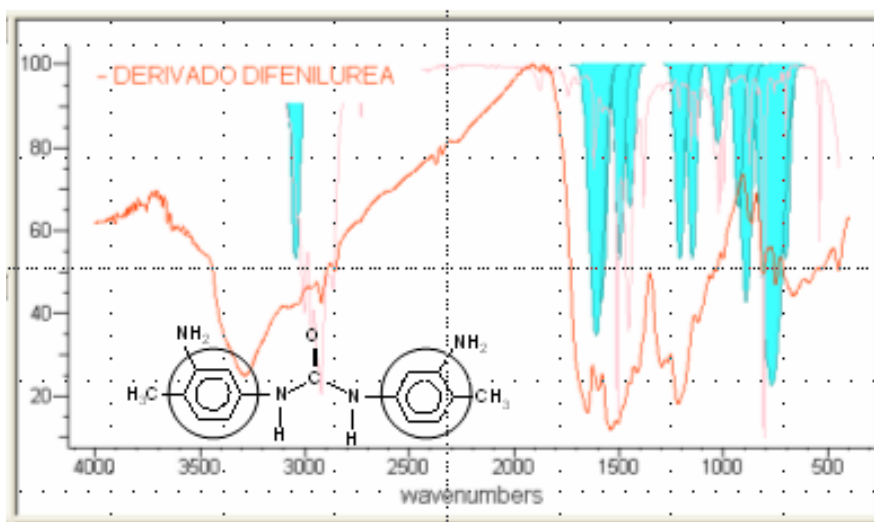


Figura 5.21 Espectro del compuesto identificado como di-fenilurea comparado contra las bandas características de un anillo aromático tri-sustituido.

Como ya se mencionó anteriormente, no se tiene una confirmación contundente de que la estructura del compuesto X, sea la señalada en las figuras anteriores, sino que solo se afirma que el compuesto es del tipo difenilurea, tanto por las evidencias del espectro como por su alto punto de fusión y que la confirmación completa de la estructura, rebasa los objetivos del presente trabajo.

5.3 Obtención de Triclosan Micro-encapsulado.

La microencapsulación de triclosan, se realizó mediante la técnica de polimerización interfacial, de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 4.3.

El producto de la reacción es una emulsión. En la Figura 5.16, se muestra una fotografía de las microcápsulas, comparadas contra una fibra de aproximadamente 20 micras de diámetro.

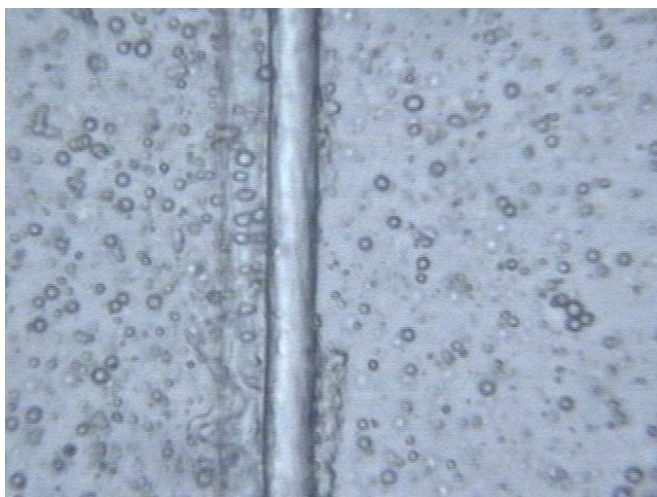


Figura 5.22 Microcápsulas de Triclosan comparadas contra una fibra de 20 micras de diámetro.

Las mediciones de tamaño de partícula se hicieron en un equipo analizador de partículas por gravedad/centrifugación marca Shimadzu modelo

SA-CP3. El resultado del análisis del tamaño de partícula se muestra en la tabla 5.4. y los datos promedio fueron:

Diámetro promedio	1.87 micras
Diámetro modal	1.32 micras

En la Tabla 5.4, se puede observar que hay aproximadamente un 80% de microcápsulas menores o iguales a 6 micras y solo un 20% entre 10 y 30 micras. En la microfotografía se puede apreciar el tamaño relativo que tienen las microcápsulas con respecto a la fibra.

Tabla 5.4 Resultado de la medición del tamaño de partícula de la emulsión de microcápsulas obtenidas.

Diámetro (micras)	Microcápsulas de TCS	
	% Individual	% Acumulado
100.0	0.0	0.0
80.0	0.0	0.0
60.0	0.0	0.0
50.0	0.0	0.0
40.0	0.0	0.0
30.0	14.7	14.7
20.0	5.4	20.1
15.0	0.0	20.1
10.0	0.0	20.1
8.0	0.0	20.1
6.0	2.2	22.3
5.0	4.7	27.0
4.0	5.5	32.5
3.0	13.5	46.0
2.0	14.9	60.9
1.5	20.4	81.3
1.0	8.1	89.4
0.0	10.6	100.0

La emulsión de microcápsulas obtenida, se dividió en dos partes, una para las pruebas de adición superficial y la otra para secarlas e incluirlas en la extrusión del filamento de polipropileno.

5.4 Resultados de la Aplicación Superficial de los Aditivos Antibacteriales

Se prepararon emulsiones de los aditivos antibacteriales obtenidos y en estas emulsiones se sumergieron las muestras textiles. Después se evaluó la actividad antibacterial antes y después de varios ciclos de lavado.

En la Tabla 5.5, se muestran los resultados obtenidos con una muestra de polipropileno no tejido, con aplicación superficial de microcápsulas de triclosan y en la tabla 5.6, el mismo tipo de muestra textil, con una aplicación superficial de derivado de triclosan. Ambas aplicaciones fueron con una concentración equivalente a 0.5% de aditivo activo aproximadamente.

Tabla 5.5 Pruebas de aplicación superficial de microcápsulas de triclosan. Efectividad antibacterial (vs. *S. aureus*). AATCC-147

Muestra	prueba 1		prueba 2	
	Halo (mm)	% de crecimiento	Halo (mm)	% de crecimiento
Sin lavar	10	0	10	0
5 ciclos de lavado	10	0	10	0
10 ciclos de lavado	10	0	8	0
15 ciclos de lavado	10	0	10	0
20 ciclos de lavado	6	0	4	0

En la Figura 5.23, se puede apreciar el halo de inhibición al crecimiento de bacterias, en la muestra después de 10 ciclos de lavado.



Muestra después de 10 ciclos de lavado

Figura 5.23 Resultado de la prueba de efectividad antibacterial de la muestra con microcápsulas de triclosan, después de 10 ciclos de lavado.

Se puede observar en la Tabla 5.5 que aunque el triclosan está microencapsulado, puede migrar fuera de la microcápsula y forma un halo de inhibición.

**Tabla 5.6 Pruebas de aplicación superficial de DTCS
Efectividad antibacterial (vs. *S. aureus*). AATCC-147**

Muestra	Halo (mm)	prueba 1		prueba 2	
		% de crecimiento	Halo (mm)	% de crecimiento	Halo (mm)
Sin lavar	5	0	6	0	0
5 ciclos de lavado	5	0	5	0	0
10 ciclos de lavado	4	0	5	0	0
15 ciclos de lavado	4	0	4	0	0
20 ciclos de lavado	4	0	4	0	0

Comparando con los resultados de la tabla 5.6, se puede notar que el halo de inhibición es menor en el caso del derivado de triclosan. Esto puede deberse a que este compuesto es menos volátil que el triclosan. Aunque se debe aclarar que las pruebas basadas en la norma AATCC son cualitativas ya que puede variar la cantidad de bacterias sembradas de muestra a muestra.

5.5 Preparación de Master Batches y Filamento de Polipropileno con los aditivos Antimicrobianos.

Se conoce como “master batch” a los pellets de un polímero termoplástico con un aditivo concentrado, para ser extruido con pellets en la proporción necesaria para que el producto final contenga la cantidad de aditivo deseada.

Los colorantes, los antioxidantes, estabilizadores térmicos y otros aditivos, pueden ser agregados en forma de master batches.

En el caso de los aditivos antibacteriales, también pueden prepararse como masterbatches para la preparación del filamento de polipropileno.

Se prepararon 3 masterbatches utilizando como polímero vehículo polietileno de baja densidad de acuerdo al siguiente procedimiento.

1. Se procesaron en un molino a 160°C durante 4 minutos aprox. 4 g de ingrediente activo mezclados con 26 gramos de polietileno de baja de densidad Fluidez 2.
2. Se peletizaron 25 gramos de los 30 que se procesaron.

3. Se tomaron los 25 gramos de muestra y se completaron a 400 gramos con polipropileno fluidez 12.

4. Se procesaron en extrusor de filamento a 90 rpm de velocidad de rodillos y a las temperaturas de 240°C. (Figura 5.24)



Figura 5.24 Equipo de extrusión para la obtención del filamento de polipropileno con y sin aditivos antibacteriales.

Observaciones durante la preparación de los masterbatches y las muestras de filamento.

Triclosan: Al preparar con el polietileno a 160°C, se notó que se desprenden vapores por la sublimación del mismo y estos vapores se observan también durante la extrusión para la obtención del filamento.

Derivado de Triclosan: Se observó cierto desprendimiento de vapores durante la molienda a 160°C, pero esta evaporación es mucho menor que en el caso del triclosan de acuerdo a la apreciación cualitativa.

Microcápsulas de Triclosan: No se observó evaporación durante la molienda, ni al procesar sin embargo, se notaron aglomeraciones de las microcápsulas tanto en master batch como en el filamento. Una parte del aditivo se quedó pegada al molino aunque esta se despegó con una espátula y se integró en el extrusor. Los productos de extrusión se muestran en la Figura 5.25.

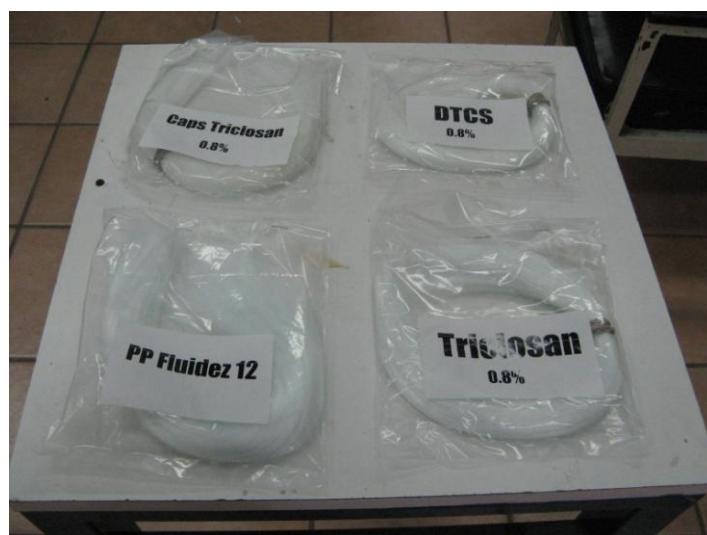


Figura 5.25 Muestras de los filamentos de polipropileno con los diferentes aditivos antimicrobianos y el de polipropileno de referencia.

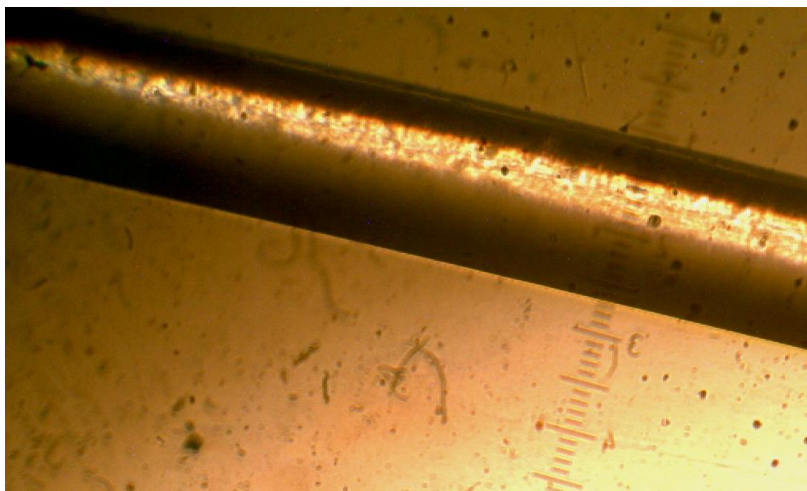


Figura 5.26 Microfotografía del filamento de polipropileno con una amplificación de 100X. El diámetro es de aproximadamente 150 micras.

Aunque no se puede apreciar claramente en las fotografías, las muestras con los aditivos de DTCS y Triclosan microencapsulado, son más opacas que la muestra de referencia que no contiene aditivos. Se pudo observar durante la preparación del masterbatch de la muestra conteniendo triclosan que la mayor parte del triclosan se sublimó y se puede observar que el filamento de polipropileno conteniendo esta muestra es prácticamente del mismo color traslúcido que la muestra de polipropileno virgen.

Sin embargo en las microfotografías que se muestran en las siguientes figuras, se ve claramente la razón de las apariencias macroscópicas comentadas anteriormente.

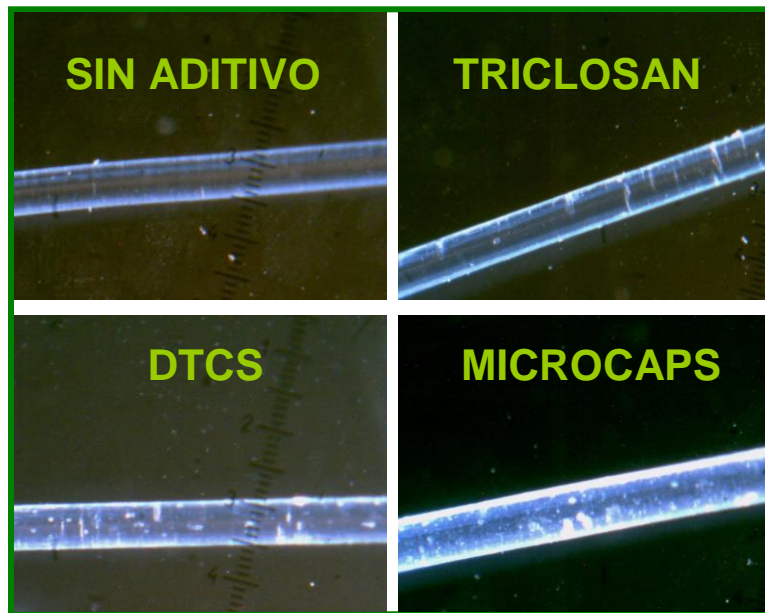


Figura 5.27 Microfotografías a 40X de la sección longitudinal de los filamentos de polipropileno con y sin aditivos antibacteriales.

En las microfotografías de la Figura 5.27 se puede apreciar que los filamentos de polipropileno sin aditivo, son prácticamente traslúcidos, mientras que los que tienen triclosan, el derivado de triclosan y las microcápsulas, van aumentando en ese orden el número de partículas presentes.

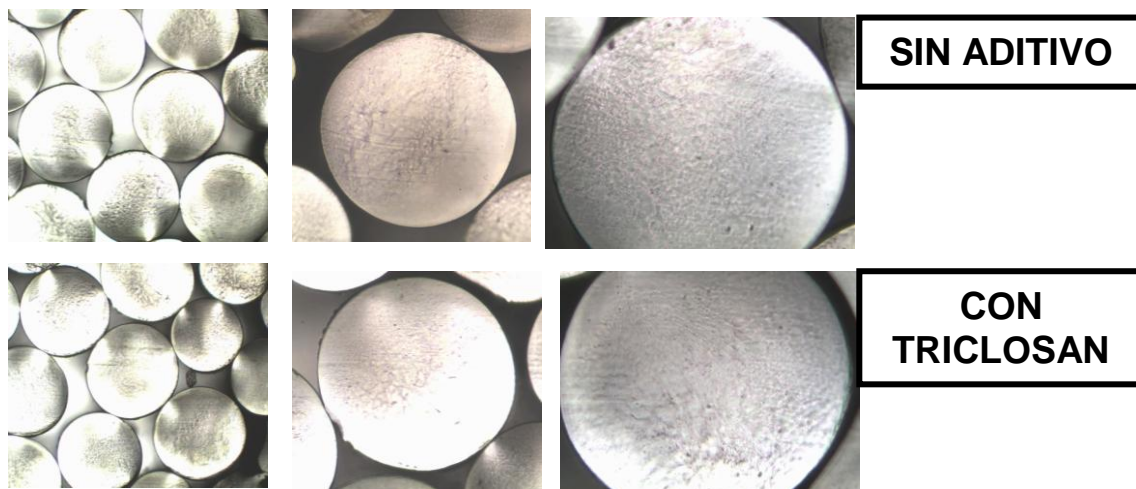


Figura 5.28 Microfotografías de la sección transversal de los filamentos de polipropileno con una amplificación de 100X, 200X y 400X.

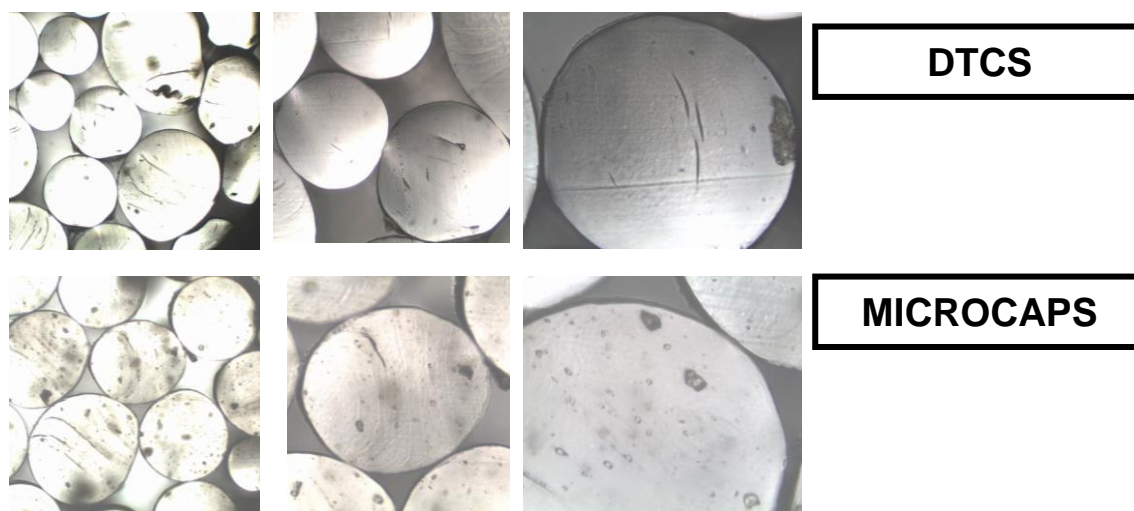


Figura 5.29. Microfotografías de la sección transversal de los filamentos de polipropileno con una amplificación de 100X, 200X y 400X.

En las Figuras 5.28 y 5.29, se pueden observar las secciones se pueden apreciar de una manera más clara la cantidad de aditivo dentro del filamento.

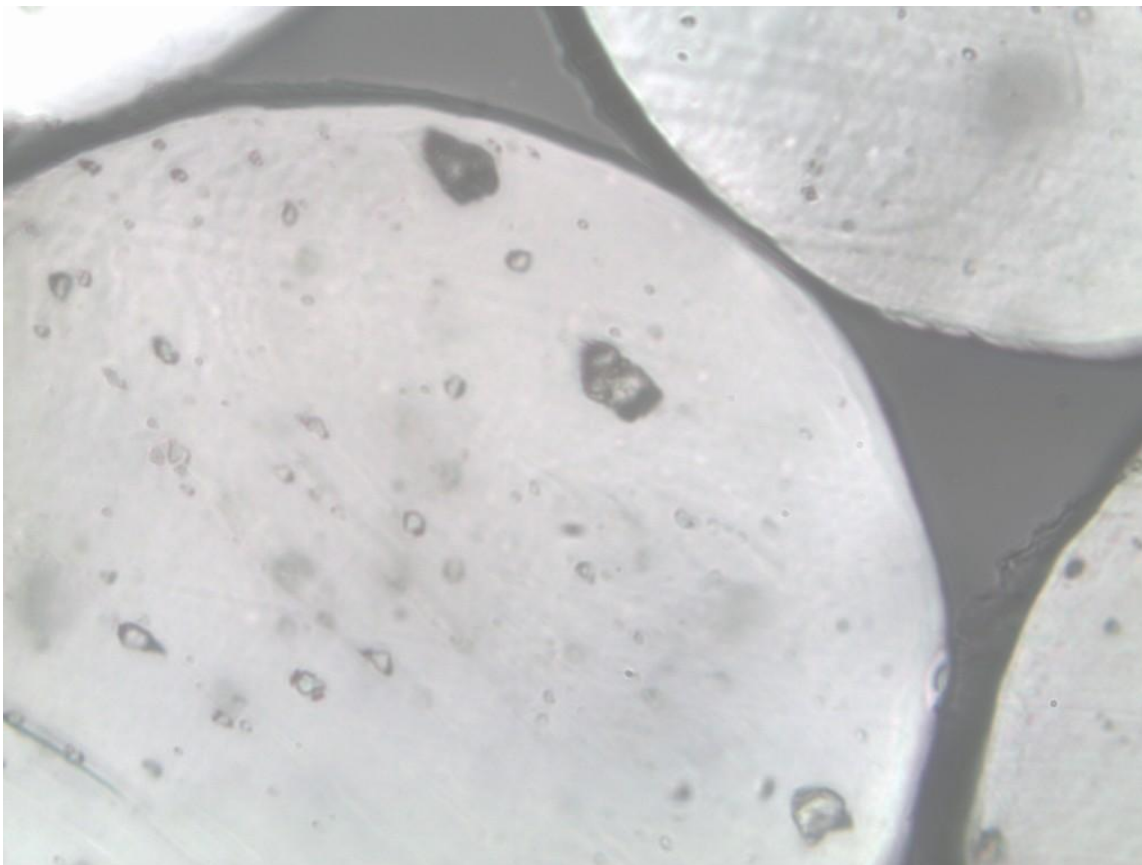


Figura 5.30 Sección transversal del filamento de polipropileno a 400X con microcápsulas de triclosan.

5.6 Evaluación de Propiedades Antimicrobianas de los productos extruidos con los aditivos en la masa.

En la Figura 5.31, se muestran las fotografías de los resultados de las pruebas antibacteriales de las muestras de filamento sin aditivo y con cada uno de los aditivos antibacteriales utilizados. Se puede observar que las muestras sin aditivo presentan crecimiento de la bacteria bajo la muestra. En cambio en las muestras con aditivos no solamente no hay crecimiento de la bacteria bajo la

muestra, sino que además se presenta un halo de inhibición. En la Tabla 5.6, se muestran los resultados de los halos de inhibición.

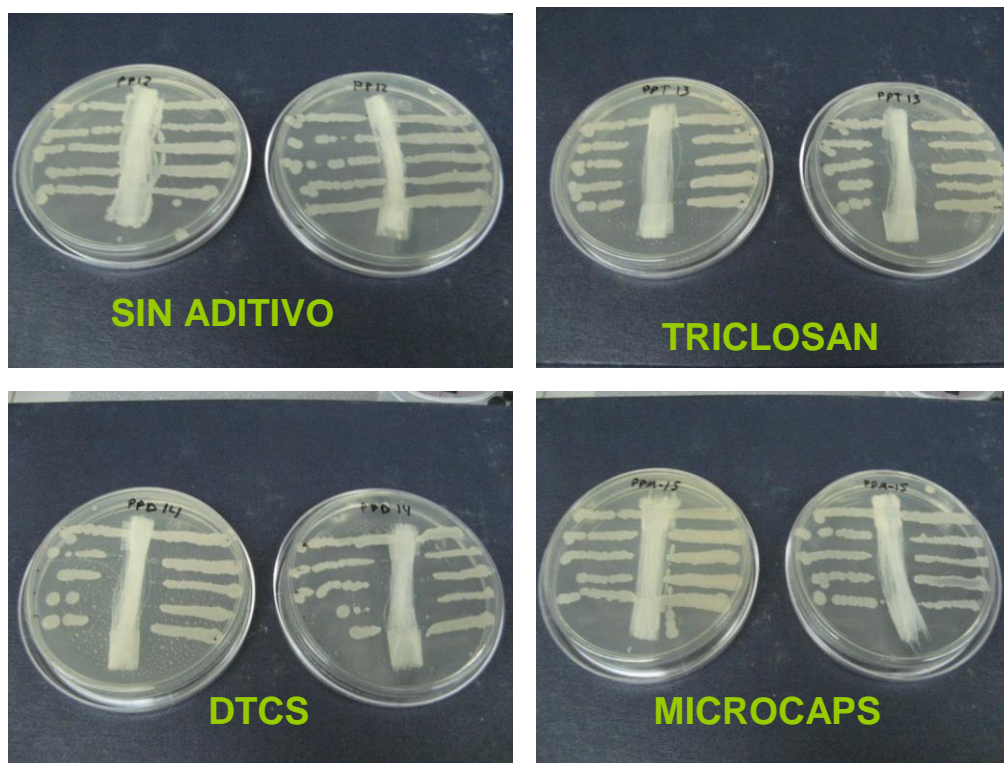


Figura 5.31 Resultados de las pruebas antibacteriales de los filamentos de polipropileno con y sin aditivos antibacteriales.

Tabla 5.7 Efectividad Antibacterial de los filamentos de polipropileno con y sin aditivos.

Muestra	Efectividad antibacterial (vs. <i>S. aureus</i>). AATCC-147			
	Halo (mm)	prueba 1 % de crecimiento	Halo (mm)	prueba 2 % de crecimiento
Sin Aditivo	0	100	0	100
Con Triclosan	10	0	9	0
Con Derivado de Triclosan (DTCS)	9.3	0	7.3	0
Con Microcápsulas de TCS	1.5	0	2.8	0

A continuación se presentan los resultados de las pruebas antibacteriales de los filamentos de polipropileno con los diferentes aditivos, después de varios ciclos de lavado.

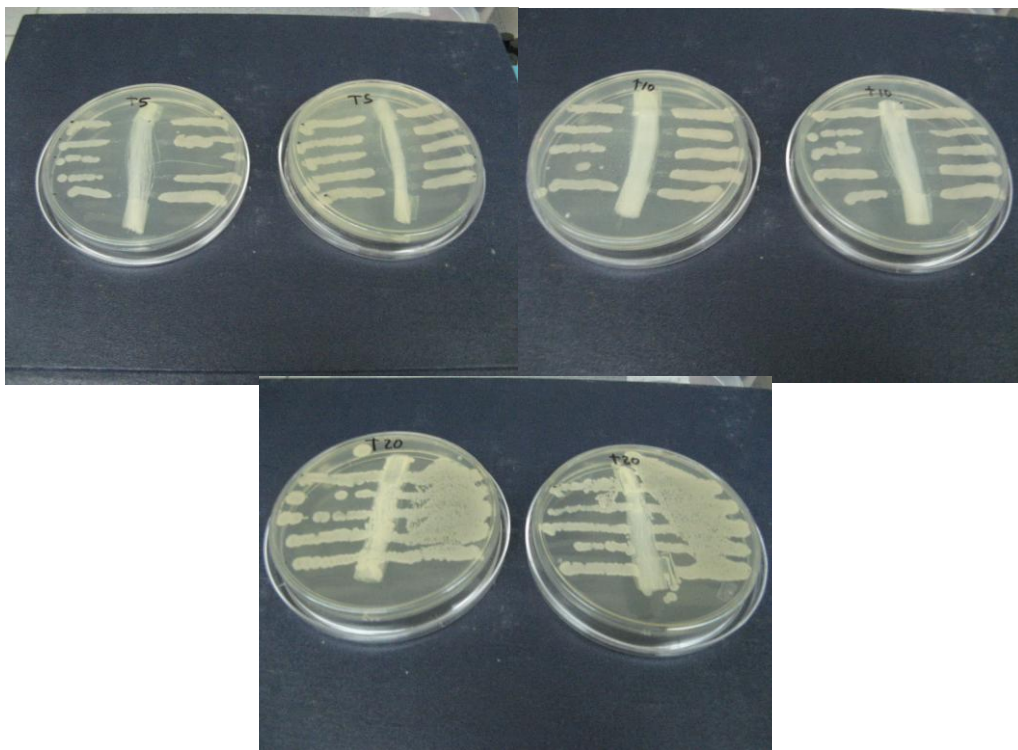


Figura 5.31 Resultados de las pruebas antibacteriales de los filamentos de polipropileno con 0.8% de triclosan.

Se puede observar tanto en la figura 5.31 como en la Tabla 5.7 que aun contra lo esperado, el filamento de polipropileno con triclosan, mostró actividad antibacteriana aun después de 10 ciclos de lavado. Esto no se esperaba, ya que como se comentó en la sección 5.5, hubo pérdidas durante los tratamientos térmicos de la preparación tanto del masterbatch como también durante la extrusión aunque también hay que considerar que 0.8% es una cantidad

relativamente alta, ya que hay productos comerciales con aplicaciones que van del 0.2% al 0.8%.

Tabla 5.8 Resultados de las pruebas antibacteriales a las muestras de filamento de polipropileno con triclosan.

Efectividad antibacterial (vs. <i>S. aureus</i>). AATCC-147					
Muestras de filamento de Polipropileno con 0.8% de Triclosan	Halo (mm)	prueba 1		prueba 2	
		% de crecimiento	Halo (mm)	% de crecimiento	% de crecimiento
Sin lavar	10	0	9	0	0
5 ciclos de lavado	9.4	0	8.1	0	0
10 ciclos de lavado	7.5	0	7.8	0	0
20 ciclos de lavado	0	100	0	100	100

En la Figura 5.32 y en la Tabla 5.8, se muestran los resultados de las pruebas antibacteriales del filamento de polipropileno con el derivado de triclosan como aditivo antibacterial y en la Figura 5.33 y en la Tabla 5.9, se presentan los resultados de las pruebas antibacteriales del filamento de polipropileno con microcápsulas de triclosan a diferentes ciclos de lavado.

Las muestras después de lavado dejaron a los filamentos más abultados o torcidos y eso dificultó el contacto con la superficie, esto trae como consecuencia una mayor dificultad en la apreciación del crecimiento de la bacteria.

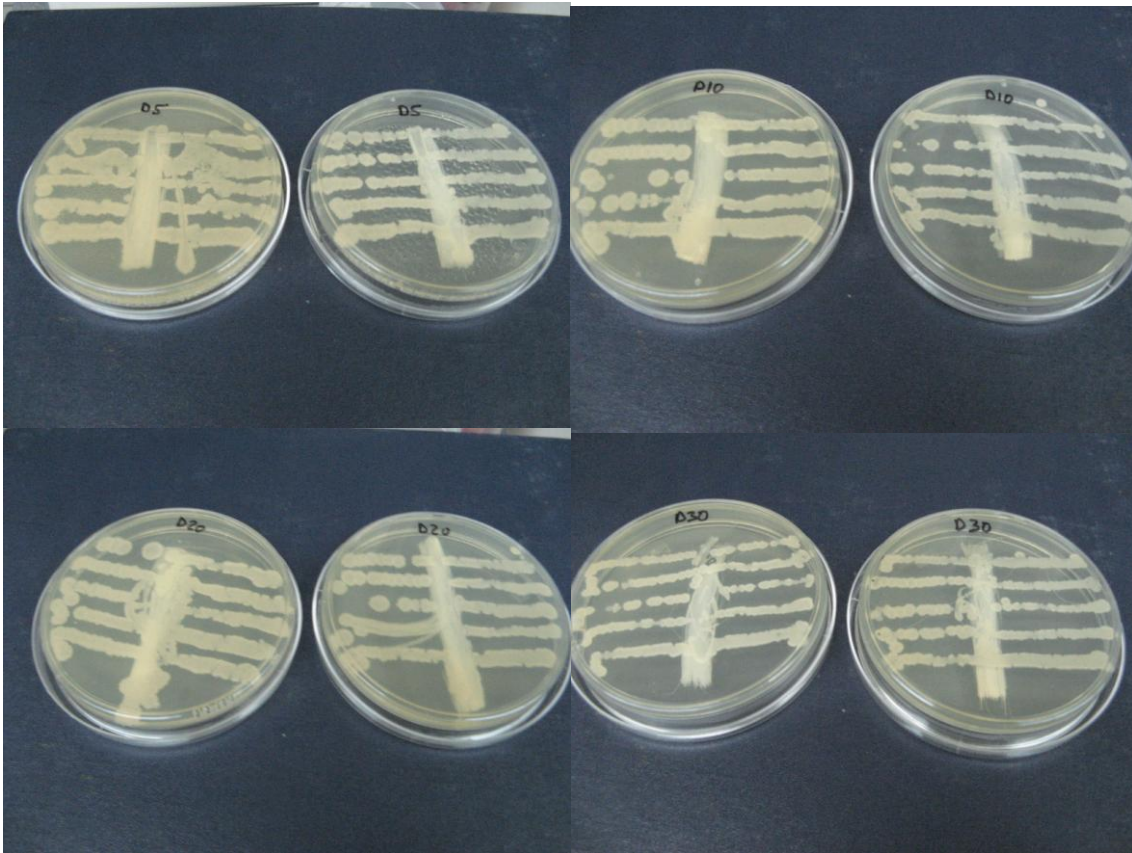


Figura 5.32 Resultados de las pruebas antibacteriales de los filamentos de polipropileno con 0.8% del derivado de triclosan.

Tabla 5.9 Resultados de las pruebas antibacteriales a las muestras de filamento de polipropileno con el derivado de triclosan.

Efectividad antibacterial (vs. *S. aureus*). AATCC-147

Muestras de filamento de Polipropileno con 0.8% de DTCS	prueba 1		prueba 2	
	Halo (mm)	% de crecimiento	Halo (mm)	% de crecimiento
Sin lavar	9.3	0	7.3	0
5 ciclos de lavado	0	0	0	0
10 ciclos de lavado	0	0	0	0
20 ciclos de lavado	0	0	0	0
30 ciclos de lavado	0	30%	0	30%

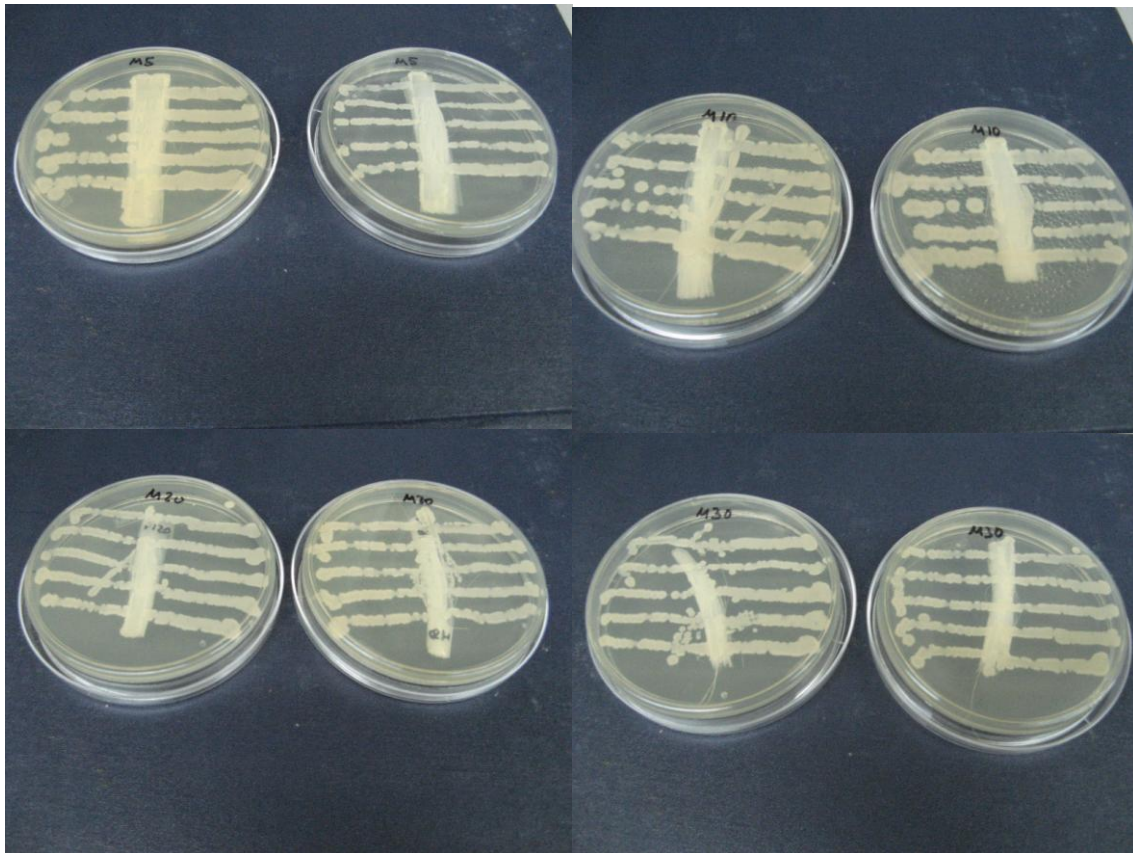


Figura 5.33 Resultados de las pruebas antibacteriales de los filamentos de polipropileno con 0.8% de microcápsulas de triclosan.

Tabla 5.10 Resultados de las pruebas antibacteriales a las muestras de filamento de polipropileno con microcápsulas de triclosan.

Efectividad antibacterial (vs. *S. aureus*). AATCC-147

Muestras de filamento de Polipropileno con 0.8% microcápsulas de triclosan	Halo (mm)	prueba 1		prueba 2	
		% de crecimiento	Halo (mm)	% de crecimiento	Halo (mm)
Sin lavar	1.5	0	2.8	0	0
5 ciclos de lavado	0	0	0	0	0
10 ciclos de lavado	0	0	0	0	0
20 ciclos de lavado	0	0	0	0	0
30 ciclos de lavado	0	50%	0	50%	0

Como se puede observar en las tablas de resultados, las muestras de filamento de polipropileno mantuvieron su efectividad antibacterial, es decir impidieron el crecimiento de bacterias hasta 20 ciclos de lavado, aunque no presenten halo de inhibición. Como se comentó anteriormente, el halo de inhibición solo demuestra la que el agente antimicrobiano está migrando y esto es una señal de que se está perdiendo de la muestra.

Aunque tanto el derivado de triclosan como las microcápsulas de triclosan mantuvieron su efectividad antibacterial aun después de 20 ciclos de lavado, se puede decir que el más efectivo de los dos es el triclosan microencapsulado, ya que las dos muestras contenían 0.8% de aditivo, pero en las microcápsulas de triclosan de este 0.8% solo hay aproximadamente 30% de triclosan y el resto lo forma la coraza de las microcápsulas.

De acuerdo a las microfotografías de la sección transversal de los filamentos de polipropileno, se recomendaría darle un mayor tiempo de homogenización en la preparación del masterbatch, para lograr una distribución más uniforme de las microcápsulas.

Si se comparan los resultados de la adición superficial de los aditivos contra los de la adición en la masa, se observa que los aditivos aplicados superficialmente si presentan halo de inhibición, mientras de los agregados en la masa, no. Esto significa que la migración de los aditivos en la masa, es lenta y

solamente aquellos aditivos que quedaron en la periferia del filamento son los que mantienen la actividad antibacterial.

Sería recomendable evaluar los productos con el tiempo, para saber si hay o no migración de los aditivos hacia la superficie y a qué velocidad ocurre.

6 CONCLUSIONES

1. Se sintetizó y caracterizó el derivado de di-sustituido del triclosan producto de la reacción del Toluendiisocianato y el triclosan.
2. Se caracterizaron otros subproductos de la reacción, como fueron: el derivado monosustituido, el 2,4-diaminotolueno y el producto tipo difenilurea producto de la reacción del diamiotolueno con el toluendiisocianato.
3. Se microencapsuló el triclosan en el tamaño de partícula suficiente tanto para aplicaciones superficiales como para ser incluido en el proceso de extrusión.
4. Ambos aditivos antibacteriales fueron efectivos en aplicaciones superficiales para dar propiedades antibacteriales a productos de polipropileno y su eficiencia permaneció aun después de 20 ciclos de lavado.
5. Ambos aditivos antibacteriales fueron efectivos para dar propiedades antibacteriales a productos de extrusión de polipropileno y su eficiencia permaneció aun después de 20 ciclos de lavado, aunque ya no presentaron halo de inhibición.

6. El hecho de que no forme halo de inhibición, solo es un indicativo de que la migración de los aditivos hacia la superficie de las fibras, es más lenta que triclosan.

7 BIBLIOGRAFIA

¹ Demetrio Humberto Rivera Orea. Monografía “Conocimiento de las Fibras Textiles”. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. México 2002.

² Norma Hollen, Jane Saddler, Ana L. Langford. Introducción a los Textiles. Limusa, Noriega Editores. Mexico 2007.

³ Jaime Mondragón Aguilar. Monografía “Fibras Textiles”. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, IPN. México 2002.

⁴ Guillem Graell Deniel. Boletín Económico de ICE No. 2768. 5 al 18 de Mayo del 2003.

⁵ Tito E. Herrera L. Reporte final del proyecto: Nanotecnología de Encapsulación de Aditivos. [Economia-2002-C02-1761](#)

⁶ <http://conocimiento-total.blogspot.com/2010/04/textiles-inteligentes-antimicrobianos.html>

⁷ W. Curtis White M.S., Robert A. Monticello Ph.D., James W. Krueger, Patrice Vandendaele. A Comparison of Antimicrobials for the Textile Industry. www.aegisia.com/Comparision-of-antimicrobials.html

⁸ Lio PA, Kaye ET. Topical antibacterial agents. Infect Dis Clin N Am 2004; 18:717-33.

- ⁹ Yackovich R, Poulsen NK, Heinze JE. Validation of the agar Parch test using soap bars which deposit different amounts of triclocarban J Soc Cosmet Chem 1986;37:99-104.
- ¹⁰ McMurray LM, Oethinger M, Levy SB. Triclosan targets lipid synthesis. Nature 1998;394:531-2
- ¹¹ Levy CW, Roujeinikoval A, Sedelnikova S, et al. Molecular basis of triclosan activity. Nature 1999; 398:383-4
- ¹² Limpieza, desinfección y esterilización. Antisépticos y desinfectantes. <http://www.udbgtip.uab.es/apunsmicro/limpieza-desinfección-y-esterilización.pdf>.
- ¹³ Savaje CA. A new bacteriostat for skin care products. Drug Cosmet Ind 1971;109:161-3.
- ¹⁴ Vischer WA, Regos J. Antimicrobial spectrum of triclosan, a broad-spectrum antimicrobial agent for topical application. Zentbl Bakteriol Microbiol Hyg Abt Orig. 1973;226:376-89
- ¹⁵ Rhonda J. A review of effectiveness and safety in health care setting. AJIC Am J Control 2000; 28:184-96.
- ¹⁶ Rhonda J. Bacterial resistant and topical antimicrobial wash products AJIC Am J Control 1999; 27:351-363
- ¹⁷ Barkvoll P, Rolla G. Triclosan protects the against dermatitis caused by sodium lauryl sulphate exposure. Clin Periodontol 1994;21:712-719
- ¹⁸ Babich H, Babich JP. Sodium lauryl sulphate and triclosan: in vitro cytotoxicity studies with gingival cells. Toxicol Lett 1997;91:189-96

¹⁹ Baert JH, Veys RJ, Ampe K, et al. The effect of sodium lauryl sulphate and triclosan on hamster cheek pouch mucosa. *Int J Exp Pathol* 1996;77:73-8

²⁰ Yáñez Fernández J., Salazar Montoya J. A, (2002), "Aplicaciones biotecnológicas de la microencapsulación", *Avance y Perspectiva*, vol. 21: 313-319.

²¹ Pedroza Islas R., (2002), "Alimentos Microencapsulados: Particularidades de los Procesos para la Microencapsulación de Alimentos para Larvas de Especies Acuícolas", *Memorias del VI Simposio Internacional De Nutrición Acuícola*, 3 al 6 de septiembre del 2002, Cancún, Quintana Roo, México.

²² Finch Christopher A., (1997), "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Fifth Edition on CD-ROM.

²³ Rivas I. P., Gil Alegre M. E., Torres Suárez A. I, (2003), "Influencia del Emulgente en las Características de Microcápsulas por Polimerización Interfacial", libro de comunicaciones del VI congreso de la sociedad de Farmacia Industrial y Galénica (SEFIG) y 3ª Jornada de Tecnología Farmacéutica (AEFI), pp 225-228. Granada, España.

²⁴ Stevanato y Tedesco, *Chemical Fibers International*, Vol. 48, pág. 480 Diciembre (1998).

²⁵ J. Gacén. "*Fibras Higiénicas, Fibras Saludables*", *Boletín Intexter (U.P.C.)* 2001. N° 120.

²⁶ Dollwet, H.H.A. and Sorenson, J.R.J. (1985). *Historic Uses of Copper*.

²⁷ Jeffrey Gabbay And Gadi Borkow. Copper Oxide Impregnated Textiles. *Journal of Industrial Textiles* 2006; 35; 323.

- ²⁸ M. Gouda And A. Hebeish. Preparation and Evaluation of CuO/Chitosan Nanocomposite for Antibacterial Finishing Cotton Fabric. *Journal of Industrial Textiles*, Vol. 00, No. 0-2009
- ²⁹ Qufu Wei, Dan Tao, Bingyao Deng and Fenglin Hua. Comparative Studies of Silver Nanocomposite Fibers. *Journal of Industrial Textiles* 2009; 38; 309.
- ³⁰ Barbara Simoncic and Brigita Tomsic. Structures of Novel Antimicrobial Agents for Textiles – A Review. *Textile Research Journal*. 2010/03/18.
- ³¹ Zitao Zhang et al. Antibacterial Properties of Cotton Fabrics Treated with Chitosan. *Textile Research Journal* 2003 73: 1103
- ³² Simona Stmad, et al. Influence of Chemical Modification on Sorption and Mechanical Properties of Cotton Fibers treated with chitosan. *Textile Research Journal* 2008 78: 390.
- ³³ M. Gouda and A. Hebeish. Preparation and Evaluation of CuO/Chitosan Nanocomposite for Antibacterial Finishing Cotton Fabric. *Journal of Industrial Textiles* 2010 39: 203
- ³⁴ Ravi Kumar, M. N. V., Muzzarelli, R. A. A., Muzzarelli, C., Sashiwa, H., and Domb, A. J., Chitosan Chemistry and Pharmaceutical Perspectives, *Chem. Rev.*, **104**, 6043–6045 (2004).
- ³⁵ Spasova, M., Manolova, N., Paneva, D., and Rashkov, I., Preparation of Chitosan-Containing Nanofibres by Electrospinning of Chitosan/Poly (Ethylene Oxide) Blend Solutions, *e- Polymers*, 56, 1–12 (2004).

- ³⁶ Fan, L., Du, Y., Zhang, B., Yang, J., Zhou, J., and Kennedy, J.F., Preparation and Properties of Alginate/Carboxymethyl Chitosan Blend Fibers, *Carbohydr. Polym.*, **65**, 447–452 (2006).
- ³⁷ Lim, S. H., and Hudson, S. M., Review of Chitosan and its Derivatives as Antimicrobial Agents and Their Uses as Textile Chemicals, *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.*, **C43**, 223–269 (2003).
- ³⁸ Öktem, T., Surface Treatment of Cotton Fabrics with Chitosan, *Color. Technol.*, **119**, 241–246 (2003).
- ³⁹ El-Tahlawy, K. F., El-Bendary, M. A., Elhendawy, A. G., and Hudson, S. M., The Antimicrobial Activity of Cotton Fabrics Treated with Different Crosslinking Agents and Chitosan, *Carbohydr. Polym.*, **60**, 421–430 (2005).
- ⁴⁰ Shanmugasundaram, O. L., Chitosan Coated Cotton Yarn and it's Effect on Antimicrobial Activity, *RJTA*, **5**, 1–6 (2006).
- ⁴¹ Channasanon, S., Graisuwan, W., Kiatkamjornwong, S., and Hoven, V. P., Alternating Bioactivity of Multilayer Thin Films Assembled from Charged Derivatives of Chitosan, *J. Coll. Interfac. Sci.*, **316**, 331–343 (2007).
- ⁴² Spasova, M., Manolova, N., Paneva, D., and Rashkov, I., Preparation of Chitosan- containing Nanofibres by Electrospinning of Chitosan/Poly (Ethylene Oxide) Blend Solutions, *e-Polymers*, **56**, 1–12 (2004).

⁴³ Hiraoki Ohnishi, Yoshihiro Nishihara, Seizo Oishi, Masako Iwamoto, Yasuyuki Fujii, Process of Making Chitosan Containing Acrylic fibers. US Patent 6,524,508 B1

⁴⁴ Blackburn, R. S., Harvey, A. L., Kettle, L., Manian, A. P., Payne, J. D., and Russell, S. J., Sorption of Chlorhexidine on Cellulose: Mechanism of Binding and Molecular Recognition, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 8775–8784 (2007).

⁴⁵ Kawabata, A., and Taylor, J. A., The Effect of Reactive Dyes Upon the Uptake and Antibacterial Efficacy of Poly(hexamethylene biguanide) on Cotton. Part 3: Reduction in the Antibacterial Efficacy of Poly(hexamethylene biguanide) on Cotton, Dyed with Bis(monochlorotriazinyl) Reactive Dyes, *Carbohydr. Polym.*, **67**, 375–389 (2007).

⁴⁶ Model, Basel and Jakob Bindler. Geigy Corporation. USP 3,506,720. 1970.

⁴⁷ Ernest Model, Basel and Jakob Bindler. Ciba-Geigy Corporation. USP 3,904,696. 1975.

⁴⁸ Payne, S. A., *Antimicrobial Superfinish and Method of Making*, United States Patent Application no 20040077747 (2004).P.C.

⁴⁹ Mao, J. W., and Murphy, L., *Durable Freshness for Textiles*, *AATCC Review*, **1**, 28–31 (2001).

⁵⁰ Kalyon, B. D., and Olgun, U., *Antibacterial Efficacy of Triclosan-incorporated Polymers*, *Am. J. Infect. Contr.*, **29**, 124–125 (2001).

⁵¹ Kalyon, Iconomopoulou, S. M., Andreopoulou, A. K., Soto, A., Kallitsis, J. K., and Voyiatzis, G. A., *Incorporation of Low Molecular Weight Biocides into*

Polystyrene-divinyl Benzene Beads with Controlled Release Characteristics, J. Contr. Release, 102, 223–233 (2005).

⁵² Li, Shulong, *Esterified Triclosan Derivatives as improved textile antimicrobial agents*. Pat no. WO9942650.

⁵³ Satyendra Mishra,^a Krishanpal Karmodiya,^b Prasanna Parasuraman,^a Avadhesha Suroliaa,^{c,*} and Namita Surolia,^{b,*} *Design, synthesis, and application of novel triclosan prodrugs as potential antimalarial and antibacterial agents*. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 16 (2008) 5536–5546.

⁵⁴ K. Hong & S.Park. Preparation of polyurethane microcapsules with different soft segments and their characteristics. *Reactive and Functional Polymers* 1999, 42:3:193-200

⁵⁵ Bogna Goetzendorf-Grabowska, Halina Królikowska, Mariusz Gadzinowski. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe* October / December 2004, Vol. 12, No. 4 (48)

⁵⁶ Jin-Chul Kim; Myung-Eon Song; Eun-Joo Lee; Seung-kyu Park; Moon-Jeong Rang; Ho-Jeong Ahn. Preparation and Characterization of Triclosan-Containing Microcapsules by Complex Coacervation. *Journal of Dispersion Science and Technology*, Volume 22, Issue 6 August 2001 , pages 591 – 596

⁵⁷ Younsook Shin, Dong Il Yoo, Kyunghye Min. Antimicrobial finishing of polypropylene nonwoven fabric by treatment with chitosan oligomer. *J Appl Polym Sci* 74: 2911–2916, 1999.

⁵⁸ Bhuvanesh Gupta, Rachna Jain, Nishat Anjum, Harpal Singh. Preparation of antimicrobial sutures by preirradiation grafting of acrylonitrile onto polypropylene

monofilament. III. Hydrolysis of the grafted suture. *J Appl Polym Sci* 94: 2509–2516, 2004

⁵⁹ Nishat Anjum, S. K. H. Gulrez, Harpal Singh. Development of antimicrobial polypropylene sutures by graft polymerization. I. Influence of grafting conditions and characterization. *J Appl Polym Sci* 103: 3534–3538, 2007.

⁶⁰ The antimicrobial fibers were prepared from polypropylene blended with antimicrobial agents: polyhexamethylene guanidine hydrochloride and polyhexamethylene guanidine stearate. The migration of the antimicrobial agents in the fiber was investigated in detail. It is assumed that the migration of the antimicrobial agent follows Fick's second law of diffusion.

⁶¹ T. Ramachandran, K. Rajendrakumar, R Rajendran. Antimicrobial Textiles . an Overview. *IE (I) Journal.TX*. Vol 84, February 2004

⁶² Yuan Gao and Robin Cranston. Recent Advances in Antimicrobial Treatments of Textiles. *Textile Research Journal* 2008; 78; 60.

⁶³ J.R. Geigy A. G. Procedimiento para la preparación de derivados de la difenilurea dotados de la acción insecticida y bactericida. Patente Española 260391. 1960

ANEXOS

ANEXO 1

**“Filamento de Polipropileno con Propiedades Antibacteriales
Resistente a los Lavados”**

**Ponencia presentada en el 3er Coloquio de Estudiantes de
Postgrado del Instituto de Ingeniería.**

Noviembre del 2009

Filamento de Polipropileno con Propiedades Antibacteriales Resistente a los Lavados

Tito Enrique Herrera Larrasilla* y Benjamín Valdez Salas**

Instituto de Ingeniería
Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería

* Estudiante de Doctorado en Ciencias

** Director de tesis

Ciudad, Estado, País

email: therrera@uag.mx

Resumen

La industria textil en México, se está enfrentando al problema de la globalización y ante la apertura de mercados necesita competir contra los productos internacionales. No basta con competir en precio y calidad, sino que hay que desarrollar productos de mayor valor agregado. El producto del presente trabajo consiste en la modificación de un producto común que es el filamento de polipropileno para darle propiedades antibacteriales y de esta manera aumentar su valor agregado.

De acuerdo a lo reportado, se pueden obtener fibras antibacteriales agregando el agente antibacterial por medio de tratamientos superficiales o incluyéndolo dentro de las fibras durante el proceso de extrusión. El primer método ha sido efectivo en algunas fibras celulósicas y el segundo solo se puede implementar en algunas fibras artificiales y sintéticas siempre y cuando el agente antibacterial resista la temperatura de extrusión. Uno de los agentes antibacteriales mas utilizados hasta ahora, ha sido el Triclosan. Con el presente trabajo, se pretende obtener filamento de polipropileno con propiedades antibacteriales resistente a los lavados mediante dos alternativas: a) La síntesis de un aditivo antibacterial de alto punto de fusión, derivado de Triclosan y b) La microencapsulación de Triclosan para protegerlo de las altas temperaturas.

Palabras Clave - Textiles Antibacteriales, Triclosan, Polipropileno antibacterial, microencapsulacion.

ANTECEDENTES

Desde 1960 se han publicado diferentes artículos acerca de la actividad antimicrobiana del triclosan y sus derivados. La actividad antimicrobiana de estos productos, se describe en las patentes USP-3,506,720 y USP-3,904,696 de Ciba Geigy y JP-3,929,923 de Nippon Soda Company.

En la industria textil, el triclosan se ha utilizado principalmente para las fibras de origen celulósico. En 2004, Payne [1], patentó el tratamiento de algodón y mezclas de algodón con triclosan mezclado con resinas de poliuretano y agentes plastificantes. También se ha utilizado el triclosan en aplicaciones por agotamiento en textiles diferentes de algodón, como en el caso de tejidos de nylon y poliéster [2], aunque la resistencia a los lavados no ha sido muy buena.

Se han preparado algunos de polímeros termoplásticos incorporando triclosan en el proceso de extrusión, como lo reporta Kaylon [3], pero han requerido de cantidades relativamente altas de triclosan para obtener la actividad antibacterial necesaria.

Se ha realizado también la incorporación de triclosan en un polímero termoplástico no textil, durante el proceso de polimerización, como se demuestra en el trabajo de Ionomopoulou y colaboradores [4], con el fin de obtener una liberación prolongada del agente antibacterial en los productos hechos con esta resina.

En la patente USP-6,299,651, Li Shulong, de Milliken &Co., proponen el uso de acetato

de triclosan, como una alternativa para prolongar el efecto antibacterial en textiles con tratamiento superficial, al disminuir mediante el acetato de triclosan la solubilidad en medio alcalino del triclosan y bajar la volatilidad del mismo.

Se han sintetizado diferentes derivados esterificados de triclosan con otros propósitos diferentes a las aplicaciones textiles, como lo muestra el trabajo de Satyendra Mishra [5] y sus colaboradores, en el que presentan los resultados de una gran variedad de ésteres derivados de triclosan contra la malaria. No se reportan en este artículo los puntos de fusión de los derivados obtenidos, pero de acuerdo a su estructura química, algunos de ellos pueden tener puntos de fusión lo suficientemente altos para resistir los procesos de extrusión.

PROBLEMATICA

Como se mencionó anteriormente, en la actualidad no existe un agente antibacterial que resista las altas temperaturas de los procesos de extrusión que se utilizan en la producción de las fibras termoplásticas.

Desde el punto de vista textil, las desventajas que presenta el triclosan son:

- 1) Alta volatilidad. Se pierde durante los procesos térmicos.
- 2) Alta solubilidad a pH alcalino. Por lo tanto poca resistencia a los lavados.
- 3) Baja resistencia al cloro que se usa frecuentemente en los procesos de lavado.

El presente trabajo pretende proponer una solución a este problema mediante la síntesis de un derivado de triclosan que resuelva sus desventajas y que pueda ser utilizado en el proceso de extrusión de

polipropileno, manteniendo sus propiedades antibacteriales.

OBJETIVOS

Objetivo General :

Desarrollar la tecnología para la producción de filamento de polipropileno con propiedades antibacteriales resistente a los lavados.

Objetivos específicos:

- a) Sintetizar un derivado de triclosan (DTCS) resistente a las altas temperaturas de extrusión.
- b) Obtención de triclosan Microencapsulado (TCSM).
- c) Evaluar las propiedades antibacteriales de DTCS y TCSM.
- d) Formular los aditivos antibacteriales (masterbatches) del DTCS y TCSM para ser utilizados en la formación de filamento de polipropileno.
- e) Evaluar las propiedades antibacteriales en el filamento de polipropileno adicionado con DTCS y TCSM.

FUNDAMENTACION

Como se mencionó anteriormente una de las desventajas del Triclosan es su relativamente alta volatilidad, lo que provoca que se pierda durante los tratamientos térmicos. Li Shulong y colaboradores, en la patente USP-6,299,651 de Milliken &Co., proponen el uso de acetato de triclosan, como una alternativa para prolongar el efecto antibacterial en textiles con tratamiento superficial, al disminuir mediante este derivado la

solubilidad en medio alcalino y bajar la volatilidad.

Se han sintetizado diferentes ésteres de triclosan y se ha estudiado el efecto en la actividad antibacterial por Satyendra Mishra [5] y sus colaboradores, pero estos compuestos no se reporta si estos productos han sido utilizados para ser incluidos en la extrusión de fibras textiles termoplásticas.

Es bien conocido que los fenoles además de formar ésteres, pueden reaccionar con los isocianatos para formar uretanos. En el presente trabajo se pretende sintetiza un derivado de triclosan DTCS mediante la reacción de con un diisocianato con el fin de aumentar el peso molecular al unir mediante la molécula bifuncional del diisocianato a dos moléculas de triclosan.

Otra alternativa para lograr el objetivo es la protección del triclosan mediante la microencapsulación. La técnica de microencapsulación que se pretende utilizar es la polimerización interfacial, ya que de esta manera se tiene control sobre la estructura del polímero coraza y se puede lograr un microcápsula con estructura entrecruzada resistente a las altas temperaturas. El reto es lograr microcápsulas de tamaño inferior a 1 micra, para no afectar las propiedades mecánicas del filamento ya que serán incluidas en su interior y tiene un diámetro aproximado a las 20 micras.

BOSQUEJO METODOLOGICO

- 1) Sintetizar un derivado de triclosan bifuncional, mediante la reacción de un diisocianato que funcione como molécula puente entre dos moléculas de triclosan, para modificar su resistencia térmica,

mediante al aumentar de su peso molecular.

- 2) Microencapsular triclosan mediante la técnica de polimerización interfacial, para protegerlo del tratamiento térmico del proceso de extrusión.
- 3) Comprobar el efecto antibacterial tanto del derivado de triclosan como del triclosan microencapsulado.
- 4) Preparar masterbatches de los productos antibacteriales obtenidos y probar su actividad antibacterial.
- 5) Extruir filamento de polipropileno con los masterbatches obtenidos y comprobar la actividad antibacterial.
- 6) Probar la permanencia del efecto antibacterial del filamento a diferentes ciclos de lavado.

CONCLUSIÓN

Hasta el momento se han realizado pruebas preeliminares de microencapsulación de triclosan utilizando la técnica de polimerización interfacial y se está trabajando en las condiciones de reacción entre toliendiisocianato y triclosan.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco el apoyo del Fondos Mixtos Jalisco y a Corporación Burlington quienes serán los patrocinadores del presente proyecto.

Agradezco al Dr. Benjamín Valdez Salas por aceptar la dirección del presente trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Payne, S. A., "Antimicrobial Superfinish and Method of Making", United States Patent Application no 20040077747 (2004).
2. Mao, J. W., and Murphy, L., Durable Freshness for Textiles, *AATCC Review*, 1, 28-31 (2001).
3. Kalyon, B. D., and Olgun, U., Antibacterial Efficacy of Triclosan-incorporated Polymers, *Am. J. Infect. Contr.*, 29, 124-125 (2001).
4. Iconomopoulou, S. M., Andreopoulou, A. K., Soto, A., Kallitsis, J. K., and Voyiatzis, G. A., Incorporation of Low Molecular Weight Biocides into Polystyrene-divinyl Benzene Beads with Controlled Release Characteristics, *J. Contr. Release*, 102, 223-233 (2005).
5. Satyendra Mishra,^a Krishanpal Karmodiya,^b Prasanna Parasuraman,^a Avadhesh Suroliya,^{c,*} and Namita Suroliya,^{*} Design, synthesis, and application of novel triclosan prodrugs as potential antimalarial and antibacterial agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 16 (2008) 5536-5546.

ANEXO 2

“Síntesis y Caracterización de Derivado de Triclosan Base Uretano y Evaluación de sus Propiedades Antibacteriales”

Ponencia presentada en el Congreso Nacional de Estudiantes de Postgrado del Instituto de Ingeniería.

Noviembre del 2009

Síntesis y Caracterización de Derivado de Triclosan Base Uretano y Evaluación de sus Propiedades Antibacteriales.

Tito Enrique Herrera Larrasilla¹, Dr. Benjamín Valdez Salas²

¹Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali, México, therrera@uag.mx

² Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali, México,
benjamín@iing.mx, uabc.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se presentan los avances de un proyecto mas amplio cuyo objetivo es la síntesis de un derivado de triclosan que mantenga sus propiedades antibacteriales y resista las altas temperaturas de un proceso de extrusión para la producción de filamento de polipropileno con propiedades antibacteriales resistentes a los lavados. El triclosan es uno de los agentes antibacteriales mas utilizados a nivel mundial por su baja toxicidad y su alta efectividad para combatir hongos y bacterias. Sin embargo, algunas de las desventajas que presenta el triclosan son : a) su bajo punto de fusión y b) su solubilidad en medios alcalinos. Debido a esto, se pierde durante los procesos térmicos y durante el lavado ya que los jabones y detergentes son alcalinos y el triclosan por su grupo fenólico es un ácido débil. En 1999 Li Shulong, de Milliken &Co. [6], propuso el uso de acetato de triclosan, como una alternativa para prolongar el efecto antibacterial en textiles con tratamiento superficial, al disminuir mediante este producto la solubilidad en medio alcalino y bajar la volatilidad del mismo. El producto mostró una buena resistencia a procesos térmicos entre 40 y 120°C. Sin embargo su punto de fusión es relativamente bajo para ser utilizado en polímeros termoplásticos. En esta presentación se muestran los avances en la síntesis y caracterización del otro producto derivado de Triclosan por medio de la reacción de Toluendiisocianato con triclosan, así como la evaluación de sus propiedades físicas y antibacteriales.

Palabras clave: Triclosan, Polipropileno, Antibacterial

1. INTRODUCCIÓN

La industria textil en México, al igual que otras ramas de la industria, se está enfrentando al problema de la globalización y ante esta apertura de los mercados necesita competir en precio y en calidad contra los productos que llegan a México de todas partes del mundo. En los últimos 10 años se han cerrado muchas pequeñas, medianas y hasta grandes industrias textiles mexicanas, debido a que no pudieron hacer frente a esta competencia.

La alternativa que tienen las industrias que actualmente compiten por sobrevivir es apostarle a la innovación mediante la investigación y el desarrollo tecnológico. Es decir no competir produciendo grandes volúmenes de mercancía, sino una producción razonable pero de productos diferenciados de mayor valor agregado.

En los últimos 10 años se han diversificado las propiedades que se han agregado a los textiles tradicionales precisamente para incrementar su valor. Algunas de estas propiedades van encaminadas a la durabilidad del producto, otras al confort, otras a la apariencia, algunas a la prevención de enfermedades, etc.

En cuanto a la prevención de enfermedades se han elaborado textiles con propiedades antimicrobianas que además de combatir las bacterias que causan el mal olor por el sudor, evitan que los textiles sean portadoras de bacterias que causan enfermedades como el pie de atleta y otras enfermedades de las vías respiratorias.

Uno de los agentes antibacteriales que más se han utilizado para dar esta propiedad a los textiles ha sido el triclosan. Este agente antibacterial se ha popularizado por su efectividad contra hongos y bacterias y por su baja toxicidad hacia los humanos. El triclosan se encuentra comúnmente en jabones antibacteriales, enjuagues bucales, cremas, pomadas, talcos, etc. Tiene un punto de fusión relativamente bajo de 56 a 58°C y aun a temperatura ambiente su presión de vapor es suficiente para que migre formando a su alrededor un halo de inhibición. El triclosan se ha utilizado con éxito en aplicaciones superficiales, para dar propiedades antibacteriales a las fibras de origen celulósico, como lino, algodón, rayón, Lyocel, etc. Debido a la facilidad en la formación de puentes de hidrógeno que pueden formar entre triclosan y las unidades de glucosa en la celulosa. Estos tratamientos son superficiales y se pierden gradualmente con los lavados. El triclosan también se ha utilizado con éxito en las fibras que se obtienen por procesos de extrusión en húmedo, como la fibra acrílica. Toyobo de Japón, tiene la fibra Ultrafresh, Sterling de Inglaterra desarrolló Biofresh y en Crysel México, desarrollamos en el 2002 la fibra Sanicare, con una resistencia de hasta 70 ciclos de lavado.

En las fibras termoplásticas como polipropileno, poliéster, poliamidas, etc., no se ha tenido éxito en la adición de triclosan, ya que no existe la interacción superficial como en el caso de los celulósicos y el triclosan no resiste las temperaturas del proceso de extrusión para agregarlo durante la formación de la fibra. Es por eso que en el presente trabajo, se pretende resolver este problema mediante dos posibles opciones: 1) La síntesis de un derivado de triclosan tipo uretano y 2) La microencapsulación de triclosan para protegerlo del proceso térmico.

La propuesta de este proyecto se presentó a nombre de Corporación Burlington en la convocatoria de Fondos Mixtos del Estado de Jalisco 2007 y fue aprobada. Corporación Burlington es una empresa 100% mexicana que se encuentra en Guadalajara y es una de las fabricas de calcetines mas grandes del país. Corporación Burlington tiene una planta de hilatura y ahí produce la mayoría de los hilos que utiliza en la confección de los calcetines. Cuenta con dos máquinas extrusoras de polipropileno. En estos equipos se pretende producir el filamento antibacterial mediante la adición de un masterbatch del aditivo concentrado.

2. ANTECEDENTES

Desde 1960 se han publicado diferentes artículos acerca de la actividad antimicrobiana del triclosan y sus derivados. La actividad antimicrobiana de estos productos, se describe en las patentes USP-3,506,720 y USP-3,904,696 de Ciba Geigy y JP-3,929,923 de Nippon Soda Company.

En la industria textil, el triclosan se ha utilizado principalmente para las fibras de origen celulósico. En 2004, Payne [1], patentó el tratamiento de algodón y mezclas de algodón con

triclosan mezclado con resinas de poliuretano y agentes plastificantes. También se ha utilizado el triclosan en aplicaciones por agotamiento en textiles diferentes de algodón, como en el caso de tejidos de nylon y poliéster [2], aunque la resistencia a los lavados no ha sido muy buena.

Se han preparado algunos de polímeros termoplásticos incorporando triclosan en el proceso de extrusión, como lo reporta Kaylor [3], pero han requerido de cantidades relativamente altas de triclosan para obtener la actividad antibacteriana necesaria.

Se ha realizado también la incorporación de triclosan en un polímero termoplástico no textil, durante el proceso de polimerización, como se demuestra en el trabajo de Ionomopoulou y colaboradores [4], con el fin de obtener una liberación prolongada del agente antibacteriano en los productos hechos con esta resina.

En la patente USP-6,299,651, Li Shulong[6], de Milliken & Co., propone el uso de acetato de triclosan, como una alternativa para prolongar el efecto antibacteriano en textiles con tratamiento superficial, al disminuir mediante el acetato de triclosan la solubilidad en medio alcalino del triclosan y bajar la volatilidad del mismo.

Se han sintetizado diferentes derivados esterificados de triclosan con otros propósitos diferentes a las aplicaciones textiles, como lo muestra el trabajo de Satyendra Mishra [5] y sus colaboradores, en el que presentan los resultados de una gran variedad de ésteres derivados de triclosan con actividad contra la malaria. No se reportan en este artículo los puntos de fusión de los derivados obtenidos, pero de acuerdo a su estructura química, algunos de ellos pueden tener puntos de fusión lo suficientemente altos para resistir los procesos de extrusión.

En cuanto a la experiencia propia relacionada con el presente trabajo. En el año 2001 desarrollamos en el Centro de Tecnología Textil (CTT), Ags, México, una fibra acrílica con propiedades antibacterianas resistente a los lavados. La fibra la estuvo produciendo la planta Crysel en El Salto, Jalisco y además de comercializarse en México, se estuvo exportado con éxito a otros países de América. En el 2002 desarrollamos también el CTT, para San Marcos Textil, un cobertor antibacteriano y con aroma, resistente a los lavados. De este cobertor se estuvieron exportando más de 500,000 piezas por año a USA durante 3 años.

3. JUSTIFICACIÓN

- Los textiles antibacterianos, combaten hongos y bacterias causantes de malos olores y sobretodo causantes de diversas enfermedades.
- Un producto textil con propiedades antibacterianas es considerado de alto valor agregado, ya que la utilidad que se puede obtener es de 2 a 5 veces mayor que un textil ordinario.
- Actualmente solamente hay en el mundo un solo productor de filamento de polipropileno con propiedades antibacterianas.
- Un agente antibacteriano resistente a altas temperaturas puede ser utilizado prácticamente en cualquier fibra termoplástica.
- Las fibras con propiedades antibacterianas pueden ser utilizadas para la producción de : Calcetas deportivas, Alfombras, Tapetes, Cortinas, Textiles de uso hospitalario, Etc.

4. OBJETIVOS

Objetivo General : Desarrollar la tecnología para la producción de filamento de polipropileno resistente a los lavados.

Meta : El producto debe resistir al menos 20 ciclos de lavado.

Objetivos Específicos:

- Sintetizar un derivado tipo uretano por medio de la reacción entre Triclosan (TCS) y Toluendiisocianato (TDI).
- Microencapsular Triclosan para que resista las altas temperaturas.
- Caracterizar los productos y evaluar la resistencia a la temperatura y su actividad antibacterial.
- Preparar un concentrado de los productos en polipropileno. (Masterbach).
- Extruir el polipropileno + el masterbach y evaluar las propiedades antibacteriales del filamento.

5. FUNDAMENTOS

El DTCS que se preparó para este proyecto fue en base a la reacción entre un isocianato bifuncional que es el Toluendiisocianato (TDI) y el Triclosan (TCS) para formar un uretano doble de triclosan. Se espera de esta manera aumentar la resistencia térmica por el incremento en el peso molecular del producto y porque de acuerdo a las tablas de propiedades los derivados uretano de los fenoles tienen puntos de fusión más altos que los mismos, por ejemplo fenol tiene un p.f. de 42°C y su α -naftiluretano tiene p.f. 133°C. El p-clorofenol p.f. 43°C y su α -naftiluretano 166°C.

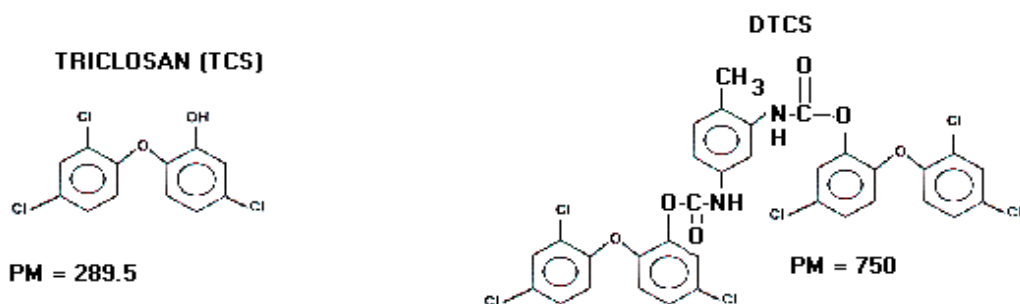


Figura. 1 Estructuras moleculares del Triclosan y su derivado de Toluendiisocianato.

6. PARTE EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO

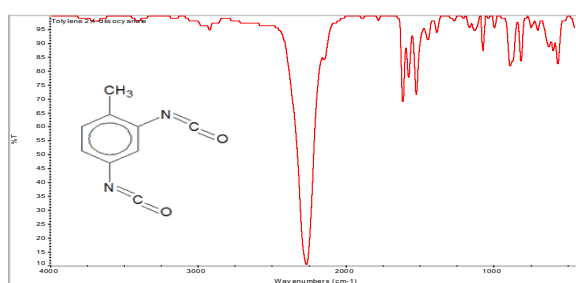
Para sintetizar el derivado de triclosan se realizaron varias pruebas tratando de obtener en el producto la mayor proporción de DTCS. La Tabla 1 presenta un resumen de las condiciones utilizadas.

Tabla 1. Resumen de condiciones de la reacción entre TDI y TCS

No.	Solvente	Temp.°C	Tiempo h	Observaciones
1	Sin	60	2	Sólido de aspecto chicloso. Se aislaron dos producto sólidos. Mayor proporción
2	Hexano	60	3	Líquido muy viscoso. Se aislaron dos producto sólidos. Mayor proporción TCS.
3	Tolueno	120	3	Sólido de aspecto chicloso. Se aislaron dos producto sólidos. Mayor proporción
4	NaOH/H2O	100	3	Sólido de aspecto chicloso. Se aislaron dos producto sólidos. Mayor proporción

De acuerdo a la literatura la reacción de un isocianato con fenol es una reacción sencilla, sin embargo en el caso particular de triclosan no lo es tanto, debido principalmente al tamaño de la molécula, es decir, al impedimento estérico.

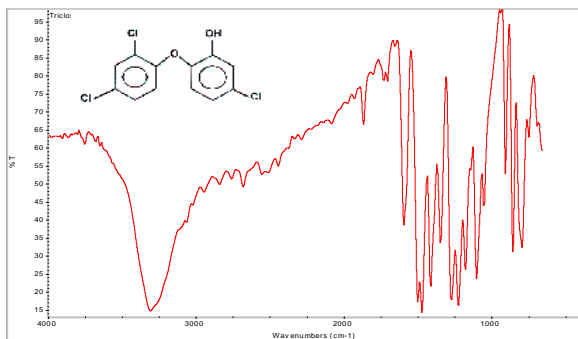
La espectroscopia de FTIR es una buena herramienta para el análisis de los compuestos orgánicos, ya que proporciona información de los tipo de enlaces que se encuentran en una molécula. A continuación se encuentra la caracterización de los espectros de infrarrojo de las dos materias primas de la reacción TDI y TCS.



Enlace	cm-1
C-H Alifático	2950-3000
=C-H Aromático	3080
Grupo Isocianato N=C=O	2080-2120
C=C Aromático	1575-1600
Sustitución en el anillo	710 - 860

Figura 2. Espectro de FTIR de Toluendiisocianato (TDI) y la tabla de sus principales señales.

En el caso de TDI, la señal característica del grupo isocianato, nos permite identificar claramente al isocianato que no haya reaccionado, ya que en esta región entre 2000 y 2800 son muy pocos los tipos de enlaces que se presentan. En esta región aparecen generalmente enlaces múltiples, como triple enlace en los nitrilos y en los alquinos, además de los isocianatos N=C=O. Nótese que las señales correspondientes a los C-H en el espectro son relativamente pequeñas, ya que la intensidad de la señal del grupo isocianato es de mucho mayor intensidad que las otras.



Enlace	cm-1
C-H Alifático	2950-3000
C-H Aromático	3080
O-H Fenólico	3100-3500
C=C Aromático	1575-1600
Sustitución en el anillo	710 - 860
C- Cl halogenado	540 - 760

Figura 3. Espectro de FTIR de triclosan (TCS) y la tabla de sus principales señales.

En el Triclosan las señales características son las correspondientes a los grupos: -OH, éter C-O-C y C-Cl. De estas señales aparecerán en el producto las dos últimas pero no la primera, ya que el grupo -OH se transforma en -O-C=O correspondiente a la parte éster del grupo uretano. El grupo uretano puede considerarse como un grupo doble formado por un grupo éster y un grupo amida.

Una vez identificadas las señales principales de las materias primas que intervienen en la formación del derivado de Triclosan DTCS, podemos analizar las señales esperadas en el espectro de éste último.

Tabla 2. Relación de señales de las materias primas y del producto esperado.

Enlace	cm-1	Observaciones
C-H Alifático	2950-3000	No cambia
C-H Aromático	3080	No cambia
O-H Fenólico	3100-3500	Desaparece
C=C Aromático	1575-1600	No cambia
Sustitución en el anillo	710 – 860	No cambia
C- Cl halogenado	540 – 760	No cambia
Grupo Isocianato	2080-2120	Desaparece
Ester y amida del uretano	1720-1740	Aparece

El único grupo funcional del triclosan que interviene en la reacción es el grupo -OH, es por eso que los demás van a permanecer. La señal del grupo uretano es característica ya que es un grupo C=O tanto de éster como de amida y es por eso que aparece arriba de un éster normal.

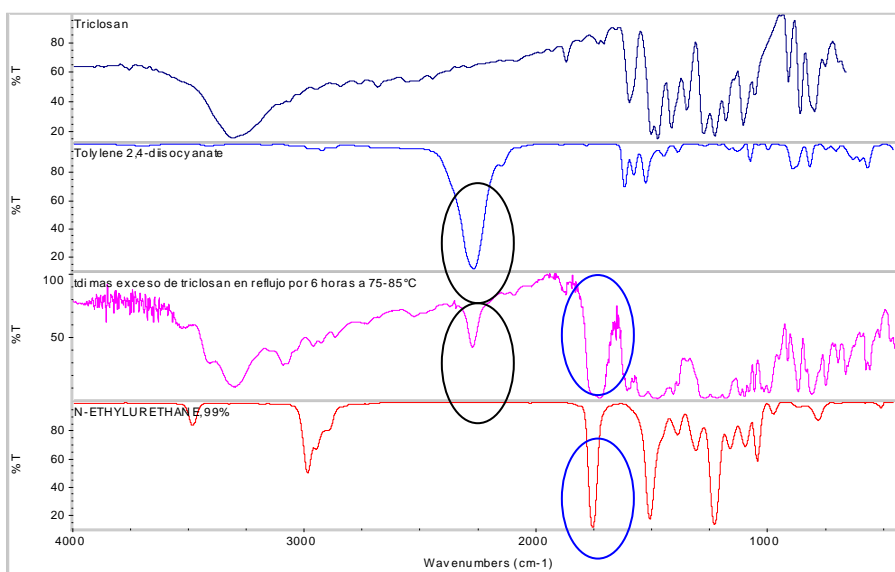


Figura 4. Espectros de las materias primas y del producto obtenido.

En la fig 4. Se muestran los espectros de las materias primas, Triclosan y TDI, comparados contra el espectro del producto obtenido. Este es un ejemplo claro de la importancia de la espectroscopia como una herramienta para el seguimiento de la síntesis orgánica.

En el espectro del producto, podemos observar claramente que la señal correspondiente al grupo isocianato en el espectro del TDI, se repite en el producto, lo que indica que el producto no es puro, ya que hay mezcla con el TDI. Por otra parte, la señal a 1730 cm⁻¹ en el producto, no aparece en las materias primas, lo que indica que se trata de un nuevo tipo de enlace formado. De acuerdo a la tabla 2, corresponde al grupo uretano y para confirmarlo, se presenta un espectro típico de un compuesto uretano.

En la fig. 5, se presentan los espectros de los derivados de triclosan antes y después de purificados. Se puede observar que conforme se purifica el producto, las señales del espectro son mas nítidas.

Aunque se cuenta ya con algunas evidencias de que el producto obtenido es el producto deseado, puede quedar una duda acerca de que si el producto es mono o disustituido. Pudiera tratarse de un derivado de la reacción entre una molécula de TDI y una de TCS o una de TDI y dos moléculas de TCS. En el primer caso el grupo isocianato no reaccionado se convertiría en un grupo amino, ya por las condiciones de purificación del producto el contacto con agua o humedad del ambiente convertiría a este grupo en un ácido carbámico que luego pasaría a formar un grupo amino. La señal del grupo amino aparecería como un doblete entre 3300 y 3500 cm⁻¹. En los espectros mostrados no aparece dicha señal, por lo tanto lo mas probable es que se trate del producto deseado, es decir del di-sustituido.

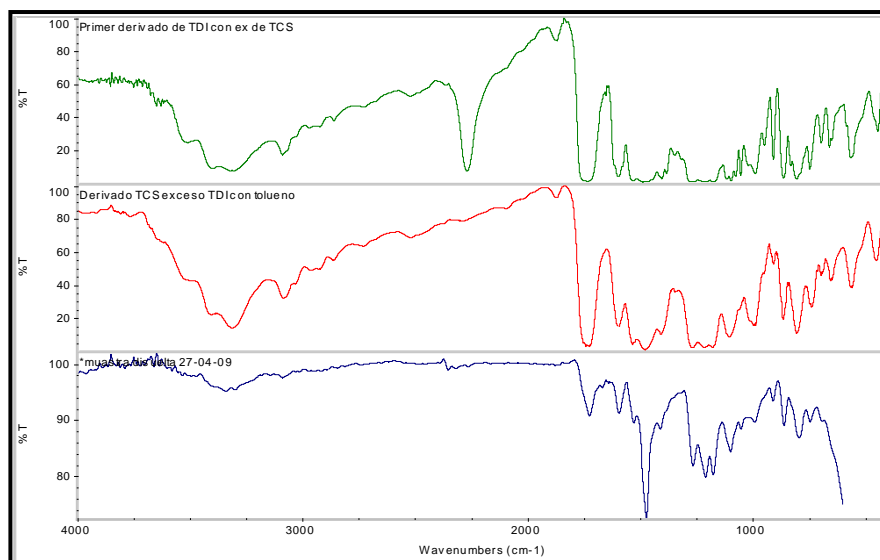


Figura 5. Espectros del derivado de triclosan antes y después de purificado.

Se hizo un análisis en el Calorímetro Diferencial de Barrido y los resultados se muestran en la Fig. 6. Como se puede apreciar el punto de fusión del Triclosan fue de 60.2°C y el del DTCS fue de 322°C.

Se determinó también la actividad antibacterial del producto DTCS contra *Staphilococcus Aureus* de acuerdo a la norma AATCC-147 y resultó positiva.

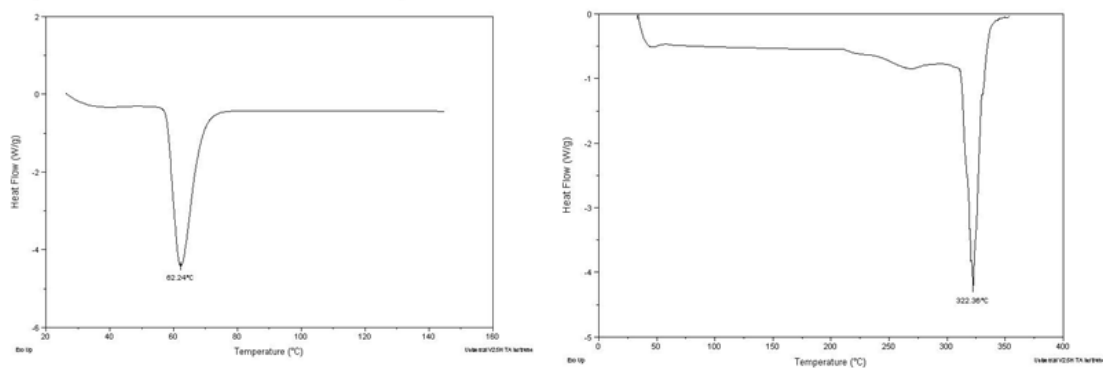


Figura 6. Análisis Termico Diferencial de Barrido de Triclosan y el derivado obtenido.

7. CONCLUSIONES

- Se tiene ya un método adecuado para la obtención del DTCS en base a una reacción entre triclosan y toluendiisocianato. El producto ya fue caracterizado por espectroscopia de FTIR.
- El producto DTCS obtenido, tiene un punto de fusión mayor a 300°, lo que garantiza su uso a las temperaturas de extrusión.
- El producto DTCS, mantiene la actividad antibacterial contra *Staphylococcus Aureus*.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Payne, S. A., *Antimicrobial Superfinish and Method of Making*, United States Patent Application no 20040077747 (2004).P.C.
- [2] Mao, J. W., and Murphy, L., *Durable Freshness for Textiles*, *AATCC Review*, 1, 28–31 (2001).
- [3] Kalyon, B. D., and Olgun, U., *Antibacterial Efficacy of Triclosan-incorporated Polymers*, *Am. J. Infect. Contr.*, 29, 124–125 (2001).
- [4] Kalyon, Iconomopoulou, S. M., Andreopoulou, A. K., Soto, A., Kallitsis, J. K., and Voyiatzis, G. A., *Incorporation of Low Molecular Weight Biocides into Polystyrene-divinyl Benzene Beads with Controlled Release Characteristics*, *J. Contr. Release*, 102, 223–233 (2005).
- [5] Satyendra Mishra,^a Krishanpal Karmodiya,^b Prasanna Parasuraman,^a Avadhesh Suroli^{a,c,*} and Namita Suroli^{a,b,*} *Design, synthesis, and application of novel triclosan prodrugs as potential antimalarial and antibacterial agents*. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 16 (2008) 5536–5546.
- [6] Li, Shulong, *Esterified Triclosan Derivatives as improved textile antimicrobial agents*. Pat no. WO9942650.
- [7] James W. Cooper, *Spectroscopic Technics for Organic Chemists*. Wiley Interscience Publication, USA. 1980.

ANEXO 3

**“Avances en la Obtención de Filamento de Polipropileno
Antibacterial Resistente a los Lavados.”**

**Memorias del 2º. Congreso Nacional de Estudiantes de
Postgrado del Instituto de Ingeniería.**

Noviembre del 2009

Avances en la Obtención de Filamento de Polipropileno Antibacterial Resistente a los Lavados.

Tito Enrique Herrera Larrasilla* (Estudiante), Benjamín Valdez Salas (Director de Tesis)

*E-mail: therrera@uag.mx

Abstract

Two antibacterial agents were prepared on the basis of Triclosan, to incorporate in polypropylene fiber or textiles made from it, both superficially and in the mass. The first is a derivative of triclosan obtained through the reaction between toluene diisocyanate (TDI) and Triclosan, the product was characterized by FTIR spectroscopy. The TDI molecule acts as a bridge linking two molecules of triclosan, so, expect a product with higher molecular weight and melting point that it can resist the temperature of polypropylene extrusion. The second is triclosan microencapsulated by interfacial polymerization technique. The microcapsule is formed by the reaction of TDI, a diol and a triol as a crosslinking agent. We designed a cross-linked polymer in order to resist high temperatures. Antibacterial properties were evaluated alone and additive to these prepared filaments of polypropylene. We evaluated the antibacterial properties of polypropylene filaments before and after several wash cycles, against *Staphylococcus aureus*.

Keywords: 5 words or expressions in times 12, word 1, word 2, expression 1, expression 2.

Resumen

Se prepararon dos agentes antibacteriales en base a Triclosan, con el fin incorporarlos a filamento de polipropileno o textiles elaborados con él, tanto de manera superficial como en la masa. El primero es un derivado de triclosan obtenido por medio de la reacción entre Toluendiisocianato (TDI) y Triclosan, el producto se caracterizó mediante espectroscopia de FTIR.. El TDI actúa como molécula puente uniendo dos moléculas de triclosan, de esta manera, se espera un producto con mayor peso molecular y con punto de fusión tal que pueda resistir la temperatura de extrusión del polipropileno. El segundo es triclosan microencapsulado mediante la técnica de polimerización interfacial. La microcápsula se formó por medio de la reacción entre TDI, un diol y un triol como agente entrecruzante. Se diseñó un polímero entrecruzado con el fin de que resista temperaturas altas. Se evaluaron las propiedades antibacteriales de los aditivos solos y con estos prepararon filamentos de polipropileno. Se evaluaron las propiedades antibacteriales de los filamentos de polipropileno tanto antes como después de varios ciclos de lavado, contra *Staphylococcus aureus*.

Palabras clave: Filamento de Polipropileno, Antibacterial, Triclosan, Microencapsulación, Polimerización Interfacial.1.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

Desde 1960 se han publicado diferentes artículos acerca de la actividad antimicrobiana del triclosan y sus derivados. La actividad antimicrobiana de estos productos, se describe en patentes de Ciba Geigy [1, 2].

En la industria textil, el triclosan se ha utilizado principalmente para las fibras de origen celulósico. En 2004, Payne [3], patentó el tratamiento de algodón y mezclas de algodón con triclosan mezclado con resinas de poliuretano y agentes plastificantes. También se ha utilizado el triclosan en aplicaciones por agotamiento en textiles diferentes de algodón, como en el caso de tejidos de nylon y poliéster [4], aunque la resistencia a los lavados no ha sido muy buena.

Se han preparado algunos de polímeros termoplásticos incorporando triclosan en el proceso de extrusión, como lo reporta Kaylon [5], pero han requerido de cantidades relativamente altas de triclosan para obtener la actividad antibacteriana necesaria.

Se ha realizado también la incorporación de triclosan en un polímero termoplástico no textil, durante el proceso de polimerización, como se demuestra en el trabajo de Iconomopoulou y colaboradores [6], con el fin de obtener una liberación prolongada del agente antibacteriano en los productos hechos con esta resina.

En la patente de Li Shulong [7], de Milliken &Co., proponen el uso de acetato de triclosan, como una alternativa para prolongar el efecto antibacteriano en textiles con tratamiento superficial, al disminuir mediante el acetato de triclosan la solubilidad en medio alcalino del triclosan y bajar la volatilidad del mismo.

Se han sintetizado diferentes derivados esterificados de triclosan con otros propósitos diferentes a las aplicaciones textiles, como lo muestra el trabajo de Satyendra Mishra[8] y sus colaboradores, en el que presentan los resultados de una gran variedad de ésteres derivados de triclosan contra la malaria. No se reportan en este artículo los puntos de fusión de los derivados obtenidos, pero de acuerdo a su estructura química, algunos de ellos pueden tener puntos de fusión lo suficientemente altos para resistir los procesos de extrusión.

Bhuvanesh Gupta y colaboradores en 2004 [9] y Nishat Anjum y su equipo en 2007 [10], presentaron una forma de fijar agentes antimicrobianos mediante la irradiación de la superficie de filamentos de polipropileno, para ser utilizado en suturas.

Qufu Wei et al. [11] Recientemente publicaron la aplicación de un nanocompuesto de plata que fue aplicado durante la extrusión de polipropileno, mediante una novedosa técnica llamada “Sputter coating”, ya que de esta manera, se asegura que el material activo permanezca en la superficie y no dentro de la fibra, ya que de no utilizar esta técnica, las partículas de plata que quedaran dentro de la fibra, no son activas contra los microorganismos. El costo de esta novedosa técnica, puede ser un impedimento para aplicaciones comerciales.

1.2 Problemática

De acuerdo a la revisión bibliográfica hay varias propuestas para darle propiedades antimicrobianas al polipropileno, pero solamente algunas de ellas han ido encaminadas

hacia la producción industrial del producto. En la búsqueda de productos comerciales relacionados con el objetivo del presente trabajo, solo se encontró un fabricante llamado Azota que produce polipropileno antibacterial. Es por eso que existe un área de oportunidad para el desarrollo de estos aditivos.

Desde el punto de vista textil, las desventajas que presenta el triclosan son:

- 1) Alta volatilidad. Se pierde durante los procesos térmicos.
- 2) Alta solubilidad a pH alcalino. Por lo tanto poca resistencia a los lavados.
- 3) Baja resistencia al cloro que se usa frecuentemente en los procesos de lavado.

El presente trabajo propone una solución a este problema mediante un aditivo que puede ser un derivado de triclosan, o triclosan microencapsulado que resuelva sus desventajas y que pueda ser utilizado en el proceso de extrusión de polipropileno, manteniendo sus propiedades antibacteriales.

1.3 Objetivos

Objetivo General:

Desarrollar la tecnología para la producción de filamento de polipropileno con propiedades antibacteriales resistente a los lavados.

Objetivos específicos:

- a) Sintetizar un derivado de triclosan (DTCS) resistente a las altas temperaturas de extrusión.
- b) Obtención de triclosan Microencapsulado (TCSM).
- c) Evaluar las propiedades antibacteriales de DTCS y TCSM.
- d) Formular los aditivos antibacteriales (masterbatches) del DTCS y TCSM para ser utilizados en la formación de filamento de polipropileno.
- e) Evaluar las propiedades antibacteriales en el filamento de polipropileno adicionado con DTCS y TCSM.

1.4 Metodología

- 1) Sintetizar un derivado de triclosan, mediante la reacción de un diisocianato que funcione como molécula puente entre dos moléculas de triclosan, para modificar su resistencia térmica, mediante al aumentar de su peso molecular.
- 2) Microencapsular triclosan mediante la técnica de polimerización interfacial, para protegerlo del tratamiento térmico del proceso de extrusión.
- 3) Comprobar el efecto antibacterial tanto del derivado de triclosan como del triclosan micorencapsulado.
- 4) Preparar masterbatches de los productos antibacteriales obtenidos y probar su actividad antibacterial.

- 5) Extruir filamento de polipropileno con los masterbatches obtenidos y comprobar la actividad antibacterial.
- 6) Probar la permanencia del efecto antibacterial del filamento a diferentes ciclos de lavado.

2 Material y Métodos

El triclosan utilizado fue adquirido directamente con el productor en México, Organosíntesis, S. A. De C.V. El Tolilen diisocianato es de Fluka Chemika grado Técnico 95% (HPLC).

Los solventes utilizados como medios de reacción y para la purificación de los productos fueron de J.T. Backer.

Los espectros de FTIR se determinaron en un equipo Perkin-Elmer Modelo Spectrum One. Las mediciones de tamaño de partícula se hicieron en un equipo analizador de partículas por gravedad/centrifugación marca Shimadzu modelo SA-CP3. Las pruebas de lavado se hicieron en un equipo Rotawash Colour Fastness Testers. M228D.

2.1 Microencapsulación de Triclosan.

La microencapsulación del triclosan se hizo mediante la técnica de polimerización interfacial, es decir, en una polimerización en emulsión, donde la fase orgánica se formó de triclosan, hexano y Tolilen-diisocianato (TDI) y en la fase acuosa se disolvió el surfactante y el etilenglicol (EG). De esta manera, la polimerización entre el TDI y el EG ocurre en la interfase encapsulando al triclosan y al hexano. Posteriormente el hexano se elimina durante el secado y solo queda el triclosan dentro de las microcápsulas.

2.2 Caracterización de las Microcápsulas

- Determinación del tamaño de las microcápsulas en un equipo analizador de partículas por gravedad/centrifugación marca Shimadzu modelo SA-CP3.
- Determinación de la efectividad antibacterial por el método AATCC-147 (98).

2.3 Síntesis del derivado de triclosan

Se sintetizó el derivado de triclosan, mediante la reacción de tolilen diisocianato (TDI) y triclosan de manera que el TDI funcione como molécula puente entre dos moléculas de triclosan, para que al incrementar su peso molecular, aumente su punto de fusión.

2.4 Actividad Antimicrobiana

La evaluación de actividad antimicrobiana se hizo por el método de AATCC-147 (98). El método consiste en colocar el textil sobre una caja petri con agar nutritivo y sembrar estrías paralelas del microorganismo sobre la superficie de la caja y el textil a evaluar. Después de la incubación de 24 h, se analiza si hubo crecimiento del microorganismo sobre el textil y en caso de que haya halo de inhibición se mide y se reporta en milímetros.

Las pruebas se hicieron utilizando la bacteria *Staphylococcus aureus*.

Se comprobó la actividad antibacteriana tanto de los aditivos solos como también de los productos textiles adicionados con los aditivos.

2.5 Efecto antibacteriano de filamento después de lavado.

Se utilizó el método AATCC 61-1996 Colorfastness to Laundering, Home and Commercial: Accelerated, que consiste en colocar la muestra en un cilindro con agua detergente y balines. Se cierra el cilindro herméticamente y se coloca en un equipo donde gira en un baño de temperatura, durante un periodo de tiempo determinado. El tiempo de permanencia dentro del equipo determina la equivalencia con los ciclos normales de lavado doméstico.

3. Resultados y Discusión

3.1 Derivado de Triclosan

En la figura 1 se muestran las estructuras de triclosan y del derivado preparado.

En sistema de la reacción entre el TDI y el triclosan, es posible que se pueda encontrar:

- Triclosan sin reaccionar
- TDI sin reaccionar : Se convierte en 2,4-Diamitolueno
- Derivado de triclosan monosustituido,.
- Derivado de triclosan disustituido, formado por la reacción 2 a 1 entre triclosan y TDI.

El punto de fusión fue una técnica rápida y sencilla para poder distinguir entre estos productos. Pero además debido a que los productos mono y disustituidos del triclosan no están reportados, se hizo un análisis espectroscópico de FTIR para su caracterización.

De acuerdo a la literatura la reacción de un isocianato con fenol es una reacción sencilla, sin embargo en el caso particular de triclosan no lo es tanto, debido principalmente al tamaño de la molécula, es decir, al impedimento estérico.

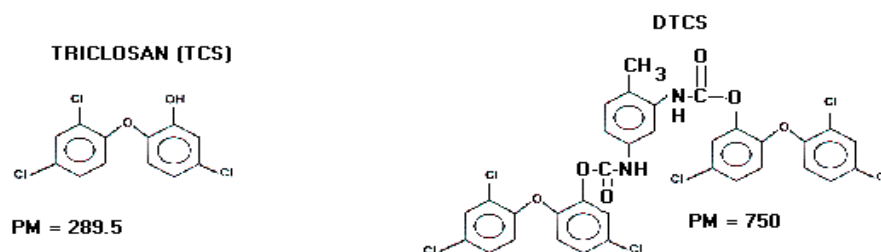


Figura. 1 Estructuras moleculares del Triclosan y su derivado de Toluendiisocianato

En la figura 2, se muestran los espectros del producto derivado de triclosan obtenido. En la parte superior se encuentra el espectro del producto después de la reacción y se puede observar la banda característica del grupo isocianato cercana a 2300. Esta banda desaparece con la purificación del producto como se puede observar en los otros dos espectros.

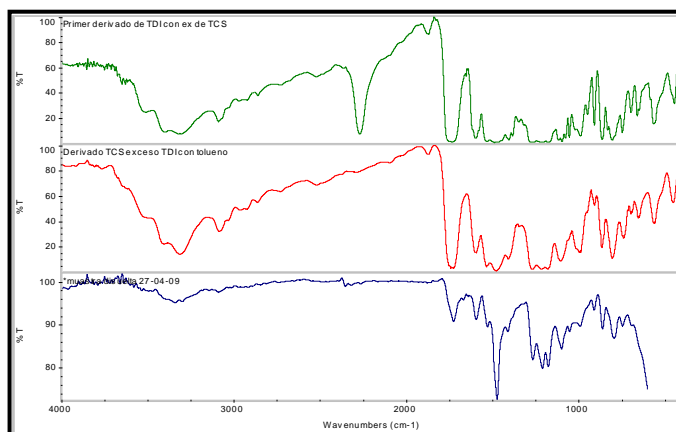


Figura 2 Espectros de DTCS antes y después de purificado.

En la tabla 1. Se muestran los resultados de las pruebas de actividad antibacterial de las pruebas de tratamiento superficial.

Tabla 2. Pruebas de aplicación superficial del derivado de Triclosan.

Efectividad antibacterial (vs. <i>S. aureus</i>). AATCC-147				
Muestra	prueba 1		prueba 2	
	Halo (mm)	% de crecimiento	Halo (mm)	% de crecimiento
Sin lavar	5	0	6	0
5 ciclos de lavado	5	0	5	0
10 ciclos de lavado	4	0	5	0
15 ciclos de lavado	4	0	4	0
20 ciclos de lavado	4	0	4	0

Debido a que el producto derivado de triclosan es insoluble en agua, se preparó una emulsión del mismo, utilizando un surfactante no iónico. La concentración final del derivado de triclosan en el textil, fue de aproximadamente 0.5%

3.2 Triclosan Microencapsulado

La microencapsulación de triclosan, se realizó mediante la técnica de polimerización interfacial. El producto de la reacción es una emulsión. En la figura 2, se muestra una microfotografía de las microcápsulas, comparadas contra una fibra de aproximadamente 20 micras de diámetro.

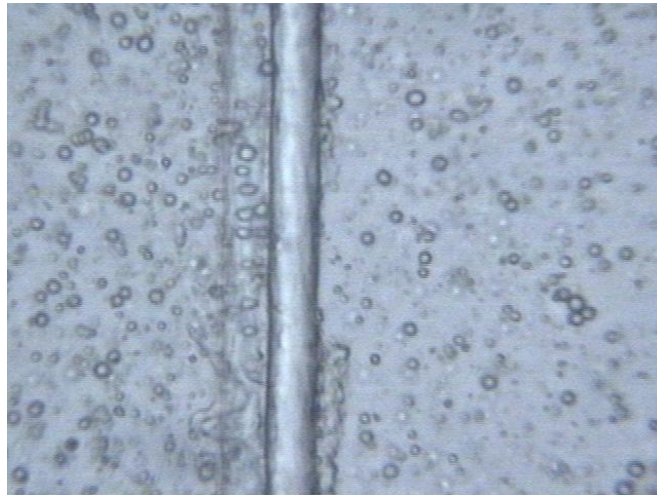


Figura 2. Microcápsulas de Triclosan comparadas contra una fibra de 20 micras de diámetro.

Las mediciones de tamaño de partícula se hicieron en un equipo analizador de partículas por gravedad/centrifugación marca Shimadzu modelo SA-CP3. El resultado del análisis del tamaño de partícula se muestra en la tabla 5.4. y los datos promedio fueron:

Diametro promedio 1.87 micras
 Diametro modal 1.32 micras

En la tabla 2. Se muestran los resultados de la actividad antibacterial del derivado de triclosan. Se puede observar que el halo de inhibición en este caso es menor que en el caso de las pruebas con triclosan microencapsulado, esto va de acuerdo a los esperado, ya que en el caso de las microcápsulas de triclosan, este migra fuera de las microcápsulas y forma el halo de inhibición, en el caso del derivado de triclosan, por tener un mayor punto de fusión, la migración es mas lenta.

Tabla 2 Pruebas de aplicación superficial de microcápsulas de triclosan.

Efectividad antibacterial (vs. <i>S. aureus</i>). AATCC-147				
Muestra	prueba 1		prueba 2	
	Halo (mm)	% de crecimiento	Halo (mm)	% de crecimiento
Sin lavar	10	0	10	0
5 ciclos de lavado	10	0	10	0
10 ciclos de lavado	10	0	8	0
15 ciclos de lavado	10	0	10	0
20 ciclos de lavado	6	0	4	0

La aplicación superficial de las microcápsulas de triclosan, se hizo, sumergiendo el textil en una emulsión de las microcápsulas, de tal manera que la concentración de triclosan fuera de aproximadamente 0.5%.

4. Conclusiones y Recomendaciones

1. Se sintetizó y caracterizó el derivado de triclosan producto de la reacción del Toluendiisocianato y el triclosan.
2. Se microencapsuló el triclosan en el tamaño de partícula necesario tanto para aplicaciones superficiales como para ser incluido en el proceso de extrusión.
3. Ambos aditivos antibacteriales fueron efectivos para dar propiedades antibacteriales a productos de polipropileno y su eficiencia permaneció aun después de 20 ciclos de lavado.
4. Aun falta realizar las pruebas de extrusión y evaluar la actividad antibacterial ante y después de los lavados.

Agradecimientos

Agradezco el apoyo del Centro de Investigación y Desarrollo Industrial (CIDI) de la Universidad Autónoma de Guadalajara, por el apoyo para la realización de las pruebas antibacteriales y al Dr. Benjamín Valdez Salas por aceptar la dirección del mismo.

Referencias

-
- ¹ Model Ernst. Halogenated Hydroxy-Diphenyl Ethers US Patent 3,506,720. 08/1966
 - ² Model Ernst. Esters Of Halogenated Hydroxy-Diphenyl Ethers US Patent-3,904,696.1972
 - ³ Payne, S. A., "Antimicrobial Superfinish and Method of Making", United States Patent Application no 20040077747 (2004).
 - ⁴ Mao, J. W., and Murphy, L., Durable Freshness for Textiles, *AATCC Review*, **1**, 28-31 (2001).
 - ⁵ Kalyon, B. D., and Olgun, U., Antibacterial Efficacy of Triclosan-incorporated Polymers, *Am. J. Infect. Contr.*, **29**, 124-125 (2001).
 - ⁶ Iconomopoulou, S. M., Andreopoulou, A. K., Soto, A., Kallitsis, J. K., and Voyiatzis, G. A., Incorporation of Low Molecular Weight Biocides into Polystyrene-divinyl Benzene Beads with Controlled Release Characteristics, *J. Contr. Release*, **102**, 223-233 (2005).
 - ⁷ Li, Shulong, *Esterified Triclosan Derivatives as improved textile antimicrobial agents*. Pat no. WO9942650.
 - ⁸ Satyendra Mishra, a Krishanpal Karmodiya, b Prasanna Parasuraman, a Avadhesh Suroliia, c, * and Namita Suroliab, * Design, synthesis, and application of novel triclosan prodrugs as potential antimalarial and antibacterial agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **16** (2008) 5536-5546.
 - ⁹ Bhuvanesh Gupta, Rachna Jain, Nishat Anjum, Harpal Singh. Preparation of antimicrobial sutures by preirradiation grafting of acrylonitrile onto polypropylene monofilament. III. Hydrolysis of the grafted suture. *J Appl Polym Sci* **94**: 2509–2516, 2004
 - ¹⁰ Nishat Anjum, S. K. H. Gulrez, Harpal Singh. Development of antimicrobial polypropylene sutures by graft polymerization. I. Influence of grafting conditions and characterization. *J Appl Polym Sci* **103**: 3534–3538, 2007.
 - ¹¹ Qufu Wei, Dan Tao, Bingyao Deng and Fenglin Hua. Comparative Studies of Silver Nanocomposite Fibers. *Journal of Industrial Textiles* 2009; **38**; 309.

ANEXO 4

***“MICROENCAPSULACIÓN DE TRICLOSAN POR POLIMERIZACIÓN
INTERFACIAL PARA APLICACIONES TEXTILES”***

**Publicación en la Revista Iberoamericana de Polímeros
Edición Especial del Congreso de la Sociedad
Latinoamericana de Polímeros.**

Diciembre del 2010

MICROENCAPSULACIÓN DE TRICLOSAN POR POLIMERIZACIÓN INTERFACIAL PARA APLICACIONES TEXTILES

Tito Enrique Herrera Larrasilla^{1*}, Cristina E. Martínez Vitela², Benjamín Valdez Salas¹

¹ Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali, México, correo electrónico therrera@uag.mx

² Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Aguascalientes, México.

RESUMEN

El triclosan es uno de los agentes antimicrobianos más utilizados a nivel mundial por su baja toxicidad y su alta efectividad para combatir hongos y bacterias. Sin embargo, algunas de las desventajas que presenta en las aplicaciones textiles son: bajo punto de fusión y su solubilidad en medios alcalinos, por lo cual se pierde durante los procesos térmicos y lavado. Se ha reportado el uso de acetato de triclosan, como una alternativa para prolongar el efecto antibacterial en textiles con tratamiento superficial y también se ha microencapsulado triclosan utilizando polilactida como polímero coraza, también para aplicaciones superficiales. El objetivo del presente trabajo es la microencapsulación de triclosan para proporcionar propiedades antimicrobianas a las fibras textiles tanto en aplicaciones superficiales como integrado durante la extrusión en húmedo.

Palabras clave: Acetato de Triclosan, microencapsulación, fibra antibacterial

ABSTRACT

Triclosan is a widely used antimicrobial agent because it's high efficiency to eliminate bacteria and molds with a low toxicity to human health. A low melting point and solubility in alkaline media are two important disadvantages for its application in textile fiber. Under these conditions Triclosan is lost during textile washing and thermal processes. Triclosan acetate represents an alternative to improve the antibacterial efficiency on surface treated textile, including also the microencapsulation in polyactide as a shield polymer. The aim of this research is focused on the microencapsulation of Triclosan to impart antibacterial properties to textile fibers, both in surface applications and by addition during the wet extrusion process.

Keywords: Triclosan acetate, microencapsulation, antibacterial fiber

1. INTRODUCCIÓN

El triclosan es uno de los productos que más se han utilizado para dar propiedades antimicrobianas a los textiles. Este agente antibacterial se ha popularizado por su efectividad contra hongos y bacterias y por su baja toxicidad hacia los humanos. El triclosan se encuentra comúnmente en jabones, enjuagues bucales, cremas, pomadas, talcos, etc. Tiene un punto de fusión relativamente bajo de 56 a 58°C y a una temperatura ambiente su presión de vapor es suficiente para que migre formando a su alrededor un halo de inhibición. El triclosan se ha utilizado con éxito en aplicaciones superficiales, para dar propiedades antimicrobianas a las fibras de origen celulósico, como lino, algodón, rayón, *Lyocel*, etc. Estos tratamientos son superficiales y se pierden gradualmente con los lavados. El triclosan también se ha utilizado con éxito en las fibras que se obtienen por procesos de extrusión en húmedo, como la fibra acrílica. Dependiendo del tipo de proceso de extrusión, la incorporación del triclosan a la fibra puede presentar diferentes dificultades y cada una de ellas puede ser resuelta de diferentes maneras.

En el caso de extrusión en húmedo, usando como disolvente dimetilformamida (DMF), es

particularmente difícil la incorporación de triclosan a la fibra en el proceso de extrusión ya que su gran solubilidad en DMF hace que se pierda la mayor parte en el baño de coagulación. Una alternativa para resolver este problema es la microencapsulación de triclosan, ya que la coraza de las microcápsulas se puede diseñar tanto para resistir el disolvente, como los procesos térmicos. En este trabajo se prepararon microcápsulas de triclosan utilizando como coraza un polímero entrecruzado para darle resistencia a disolventes y a los procesos térmicos.

De las distintas técnicas de microencapsulación que existen, se seleccionó la polimerización interfacial ya que en esta técnica se tiene control sobre el diseño del polímero de la coraza.

Desde 1970 se han publicado diferentes artículos acerca de la actividad antimicrobiana del triclosan y sus derivados. La actividad antimicrobiana de estos productos, se describe en diversas patentes de *Ciba Geigy* [1,2].

En la industria textil, el triclosan se ha utilizado principalmente para las fibras de origen celulósico. En 2004, *Payne* [3], patentó el tratamiento de algodón y mezclas de algodón con triclosan mezclado con resinas de poliuretano y agentes plastificantes. También se ha utilizado el triclosan en aplicaciones por agotamiento en textiles diferentes al algodón, como en el caso de tejidos de nylon y poliéster [4], aunque la resistencia a los lavados no ha sido muy buena.

Se han preparado algunos de polímeros termoplásticos incorporando triclosan en el proceso de extrusión, como lo reporta *Kaylon* [5], pero han requerido de cantidades relativamente altas de triclosan para obtener la actividad antibacteriana necesaria.

Otros incorporaron triclosan en un polímero termoplástico no textil, durante el proceso de polimerización, como se demuestra en el trabajo de *Iconomopoulou et al.* [6], con el fin de obtener una liberación prolongada del agente antibacteriano en los productos hechos con esta resina.

En la patente de *Li Shulong* [8], de *Milliken & Co.*, propone el uso de acetato de triclosan, como una alternativa para prolongar el efecto antibacteriano en textiles con tratamiento superficial, al disminuir mediante el acetato de triclosan la solubilidad en medio alcalino del triclosan y bajar la volatilidad del mismo.

Satyendra Mishra [7] y sus colaboradores sintetizaron diferentes derivados esterificados de triclosan con otros propósitos diferentes a las aplicaciones textiles, los resultados son una gran variedad de ésteres derivados de triclosan diseñados con actividad contra la malaria. No se reportan en este artículo los puntos de fusión de los derivados obtenidos, pero de acuerdo a su estructura química, algunos de ellos pueden tener puntos de fusión lo suficientemente altos para resistir los procesos de extrusión.

Hong y Park [9] realizaron un estudio de la microencapsulación de fragancias utilizando la

técnica de polimerización interfacial en polímeros tipo poliuretanos y poliureas, para analizar el efecto de diferentes segmentos de poliéter glicol en la formación de la coraza de las microcápsulas y su influencia en la liberación prolongada de la fragancia.

Bogna Goetzendorf-Grabowska et al. [10], encapsularon triclosan en poli(1,1-lactida), logrando microcápsulas de liberación prolongada para dar propiedades antimicrobianas a textiles no-tejidos, aunque la aplicación solo fue de manera superficial y no internamente en la fibra.

El objetivo de este trabajo es la obtención de microcápsulas de triclosan con las propiedades necesarias para ser aplicadas en la superficie de los textiles, como también para ser incluidas en el proceso de extrusión de fibra acrílica. Para lograr esto, las microcápsulas deben cumplir con dos condiciones: 1) El polímero de la coraza debe tener una baja solubilidad en dimetilformamida (DMF) y 2) el tamaño de las microcápsulas debe ser suficientemente pequeño para no obstruir los orificios de las espreas y para no afectar las propiedades de resistencia mecánica de la fibra.

En el presente trabajo se realizó primero un estudio de los factores que influyen en la formación de las microcápsulas tanto en cuanto a las características de solubilidad, como al tamaño de las mismas. Este estudio se realizó primero con microcápsulas vacías y después los resultados obtenidos se utilizaron para la microencapsulación de triclosan para aplicarlos a los textiles y probar su actividad antimicrobiana a diferentes ciclos de lavado.

2. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1. Reactivos y equipo. El triclosan utilizado fue adquirido directamente con el productor en México, *Organosíntesis, S. A.* De C.V. El diisocianato de 2,4 tolieno es de *Fluka Chemika* grado técnico 95% (HPLC). Los disolventes utilizados como medios de reacción y para la purificación de los productos fueron de *J.T. Backer*. Los espectros de FTIR se determinaron en un equipo *Perkin-Elmer* Modelo *Spectrum RX I FT-IR*.

2.2. Técnicas experimentales.

2.2.1. Microencapsulación. La microencapsulación se realizó por medio de la técnica de polimerización interfacial en base poliuretano y poliurea. El método consiste básicamente en dispersar la fase orgánica (diisocianato + agente a encapsular), en una fase acuosa (agua + surfactante + diol + triol o triamina). Se realizaron dos diseños de experimentos: el primero fue para minimizar la solubilidad de las microcápsulas y el segundo para minimizar el tamaño de las mismas. Estas pruebas se hicieron con microcapsulas sin triclosan.

2.2.2. Solubilidad de las microcápsulas. Las pruebas de solubilidad de las microcápsulas se hicieron dispersando 1 g de microcápsulas secas en 10 mL de DMF y dejando en agitación

magnética durante 60 minutos. Después se filtraron microcápsulas insolubles y se cuantifican gravimétricamente.

2.2.3. Actividad Antimicrobiana. La evaluación de actividad antimicrobiana se hizo por el método de AATCC-147 (98). Que consiste en colocar el textil sobre una caja *Petri* con agar nutritivo y sembrar estrías paralelas del microorganismo sobre la superficie de la caja y el textil a evaluar. Después de la incubación de 24 horas, se analiza si hubo crecimiento del microorganismo sobre el textil y en caso de que haya halo de inhibición se mide. Las pruebas se hicieron utilizando la bacteria *Staphylococcus aureus*.

2.2.4. Tamaño de partícula. Las mediciones de tamaño de partícula se hicieron en un equipo analizador de partículas por gravedad/centrifugación marca *Shimadzu* modelo SA-CP3.

2.2.5. Caracterización de las microcápsulas. Se les determinó el tamaño de las microcápsulas, su resistencia al disolvente y su efectividad antibacterial.

2.2.6. Pruebas en productos textiles. Se probó la efectividad antimicrobiana de las microcápsulas de triclosan tanto en aplicación superficial como dentro de la masa en la extrusión de fibra acrílica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Condiciones de microencapsulación. En esta serie de pruebas preliminares, el objetivo fue encontrar las condiciones de la microencapsulación que minimizaran la solubilidad de las microcápsulas en el disolvente de extrusión que es el DMF. Estas pruebas se hicieron sin triclosan.

Son varios los factores que influyen en la formación de las microcápsulas:

- 1) Porcentaje de exceso de TDI
- 2) Relación de grupos di y trifuncionales
- 3) Tipo de agente entrecruzante: Triol o Triamina
- 4) Velocidad del emulsificador
- 5) Velocidad de agitación durante la reacción
- 6) Relación agua/reactivos.
- 7) Proporción de tensioactivo/agua

De acuerdo a la experiencia previa y a las referencias consultadas, *Hong y Park* [9], las tres primeras influyen más en la solubilidad de las microcápsulas y las otras cuatro con el tamaño de las mismas.

3.1.1. Porcentaje de exceso de TDI. Durante las pruebas preliminares de microencapsulación, se observó formación de espuma. Esto es debido a que en la polimerización

interfacial existe la posibilidad de que el TDI reaccione con el agua presente en el sistema y esto puede afectar al proceso de microencapsulación. Es por eso que se realizó una serie de pruebas para ver el efecto del exceso de TDI en el sistema contra la solubilidad de las microcápsulas. Las condiciones utilizadas en esta serie de pruebas se muestran en la Tabla 1 y los resultados en la Figura 1.

Tabla 1. Condiciones experimentales para el estudio del efecto del exceso de TDI sobre la solubilidad de las microcápsulas.

<i>Variable</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidades</i>
Velocidad de Emulsificación	15.000	rpm
Agitación durante la reacción	350	rpm
Tiempo	90	min
Temperatura	30	°C
Agua	200	mL
Diol	19,0	mM
Triol	19,0	mM
Tensioactivo	20	mL

La Figura 1 muestra una relación inversa entre el porcentaje de exceso del TDI y la solubilidad de la coraza. Esto se debe a que, como se mencionó antes, durante la emulsificación, parte del TDI reacciona con el agua y esto contribuye a la formación de espuma durante la reacción. El exceso de TDI, compensa al reaccionado con el agua y permite una mejor formación del polímero coraza.

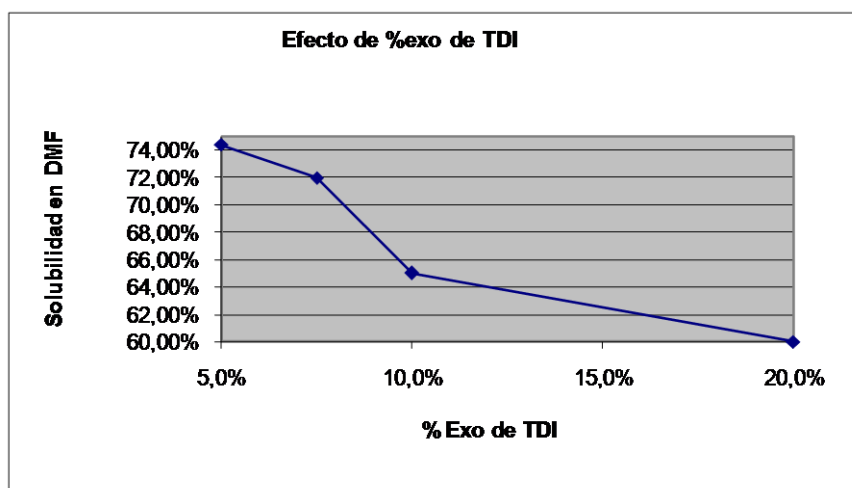


Figura 1. Efecto del exceso de TDI sobre la solubilidad de la coraza de las microcápsulas.

3.1.2. Relación de grupos di y trifuncionales. Se realizó otra serie de pruebas para ver el efecto de la proporción entre el triol y el diol sobre la solubilidad de las microcápsulas. Las condiciones experimentales se encuentran en la Tabla 2 y los resultados en la Figura 2.

Tabla 2. Condiciones experimentales para el estudio del efecto de la proporción de triol y diol sobre la solubilidad de las microcápsulas.

<i>Variable</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidades</i>
Velocidad de emulsificación	15.000	rpm
Agitación durante la reacción	350	rpm
Tiempo	90	min
Temperatura	30	°C
Agua	200	mL
TDI	57,00	mM
Tensioactivo	20	mL

La Figura 2, muestra también una relación inversa entre el incremento en la proporción entre triol/diol y la solubilidad de la coraza, ya que a mayor cantidad de triol, la estructura del polímero es mas entrecruzada y esto disminuye la solubilidad de la coraza.

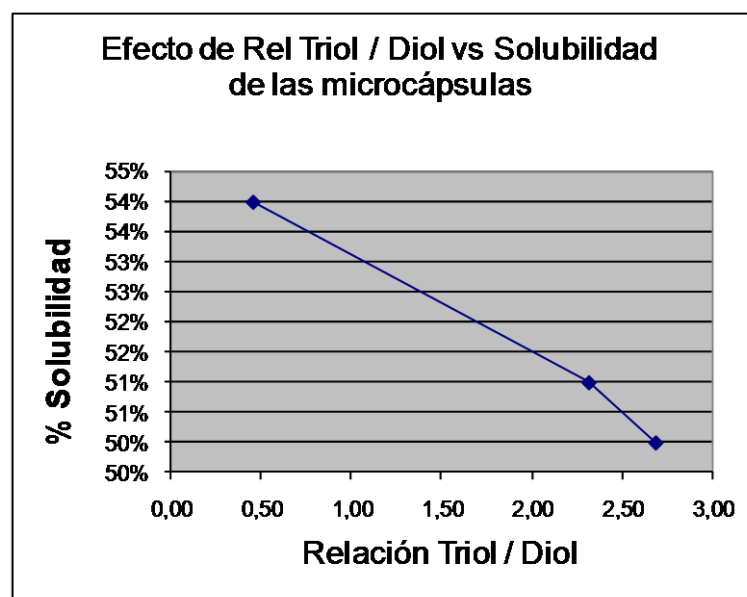


Figura. 2. Efecto de la relación triol/diol sobre la solubilidad de las microcápsulas.

3.1.3. Tipo de agente entrecruzante: Triol o Triamina. La función del compuesto trifuncional es formar una estructura tridimensional que dificulte la solubilidad de las microcápsulas. El compuesto entrecruzante puede ser un triol o una triamina. En la Tabla 4 se muestra que la solubilidad más baja se encontró cuando se utiliza una triamina.

Tabla 3. Condiciones experimentales para el estudio del efecto del tipo de compuesto trifuncional triol y diol sobre la solubilidad de las microcápsulas.

<i>Variable</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidades</i>
Velocidad de Emulsificación	15.000	rpm
Agitación durante la reacción	350	rpm
Tiempo	90	min
Temperatura	30	°C
Agua	200	mL
Diol	10.000	mM
Triol	25.000	mM
TDI	57.000	mM
Tensioactivo	20	mL

En la Tabla 4, se puede observar que los mejores resultados de insolubilidad de la coraza, se obtuvieron cuando se utilizó una triamina que cuando se usó un triol. Esto puede deberse a que los grupos aminos son agentes nucleofilos mas fuertes y reaccionan mas rápido que los grupos OH del triol.

Tabla 4. Resultados de la influencia del tipo de molécula trifuncional sobre la solubilidad de las microcápsulas.

Compuesto	% Solubilidad
Triol	50%
Triamina	36%

Tabla 5. Diseño ortogonal *Taguchi* L₉.

<u>FACTORES</u>	<u>NIVELES</u>		
A (1) = Velocidad de agitación en la emulsión	15000	18000	22500
B (2) = Velocidad de agitación en la reacción	340	880	1000
C (3) = Proporción de reactivos en agua	5%	10 %	20 %
D (4) = Concentración del tensioactivo	5%	10 %	20 %

3.2. Factores que influyen en el tamaño de las microcápsulas. El tamaño de las microcápsulas depende de varios factores como son: 1) Velocidad de agitación en la emulsificación (VEMUL), velocidad de agitación durante la polimerización interfacial (VEPI), relación agua/reactivos (REAR) y la concentración del emulsificante. Para optimizar el tamaño de las microcápsulas, se realizó un diseño ortogonal L₉ con la metodología *Taguchi*, con 4 factores y 3

niveles cada uno. Las variables y sus niveles de variación, se presentan en la Tabla 5 y el diseño ortogonal L₉ y los resultados de las se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Diseño experimental y resultados del tamaño de las microcápsulas.

No.	VEMUL rpm	VEPI rpm	%React	%Surf	Media diámetro(μm)
1	15.000	340	5	5	26,11
2	15.000	880	10	10	3,20
3	15.000	1000	20	20	1,70
4	18.000	340	10	20	1,09
5	18.000	880	20	5	20,81
6	18.000	1000	5	10	1,71
7	22.500	340	20	10	12,62
8	22.500	880	5	20	0,76
9	22.500	1000	10	5	8,84

3.2.1. Análisis estadístico. Para el análisis estadístico del diseño experimental de optimización se utilizó el paquete computacional *STATISTICA* con el propósito de encontrar la combinación óptima de factores. En la Tabla 7 se puede verificar las características analizadas. Aunque se analizaron también la solubilidad de las microcápsulas y el rendimiento de cada prueba, el diseño experimental solo se utilizó para optimizar el tamaño de partícula.

Tabla 7. Diseño L9 tabla de mediciones y resultados.

#	1	2	3	4	5	6	7
	V_EMULSI	V_REACCI	PROP_R_A	C_SURFAC	DIÁMETRO	SOLUBILI	RENDIM
1	1.000	1.000	1.000	1.000	26.110	33.000	82.000
2	1.000	2.000	2.000	2.000	3.200	37.000	92.000
3	1.000	3.000	3.000	3.000	1.700	36.000	93.000
4	2.000	1.000	2.000	3.000	1.090	46.000	61.000
5	2.000	2.000	3.000	2.000	20.810	38.000	94.000
6	2.000	3.000	1.000	1.000	1.720	45.000	90.000
7	3.000	1.000	3.000	2.000	12.620	32.000	86.000
8	3.000	2.000	1.000	3.000	0.760	50.000	99.000
9	3.000	3.000	2.000	1.000	8.840	38.000	87.000

3.3.2. Análisis por efecto. En la Tabla 8 se muestran los efectos de los factores en el tamaño del diámetro medio de la partícula. Donde se puede ver que la variable 4 tiene mayor efecto.

Tabla 8. Efectos por factor para tamaño de partícula.

DISEÑO DE EXPERIM Factor	Media = 8,53778 Sigma = 9,44706		
	Nivel	Efecto del Tamaño	Error estándar
(1) V_EMULSI	1.000	1,799	---
(2) V_REACCI	1.000	4,736	---
(3) PROP_R_A	3.000	3,172	---
(4) C. SURFAC.	1.000	10,049	---
Expected S/N		28,293	---

3.2.3. Análisis por nivel. El análisis de las variables por nivel nos indica que la variable A (1), que es la velocidad a la que se realiza la emulsión, tiene una tendencia a disminuir el tamaño de partícula conforme se incrementa la velocidad, sin embargo, la Tabla 9 no muestra una diferencia significativa entre los niveles 2 y 3. La variable B es la velocidad de agitación en la reacción también presenta una tendencia a disminuir el tamaño de partícula conforme aumenta la velocidad de agitación. La variable C es la proporción de los reactivos con respecto a la cantidad de agua, no muestra una tendencia lineal. La concentración del tensioactivo es la variable D, sigue una tendencia lineal inversa que indica que a mayor concentración de tensioactivo menor tamaño de partícula.

Tabla 9. Tabla de efectos por niveles para tamaño de partícula.

DISEÑO DE EXPERIM Efecto	Media = 8,53778 Sigma = 9,44706			
	Nivel	Medias	Parámetro estimado	Desviación estándar
(1) V_EMULSI	1.000	10,33667	1,7989	13,6807
	2.000	7,87000	-0,6678	11,2107
	3.000	7,40667	-1,1311	6,0585
(2) V_REACCI	1.000	13,27333	4,7356	12,5228
	2.000	8,25667	-0,2811	10,9398
	3.000	4,08333	-4,4544	4,1194
(3) PROP_R_A	1.000	9,52667	0,9889	14,3694
	2.000	4,37667	-4,1611	4,0068
	3.000	11,71000	3,1722	9,5875
(4) C. SURFAC.	1.000	18,58667	10,0489	8,8471
	2.000	5,84333	-2,6944	5,9159
	3.000	1,18333	-7,3544	0,4769

3.3. Determinación de la combinación óptima y predicciones de respuesta para los

niveles óptimos. Para seleccionar los factores óptimos se examinaron las gráficas de factoriales, de acuerdo al análisis de la gráfica de efectos principales, la cual se encuentra en la Figura 3; la combinación óptima de factores para obtener el menor tamaño de partícula es la siguiente: A₃B₃C₂D₃, en donde A, B, C y D son las variables o factores; los números 3 y 2 son los niveles de dichas variables.

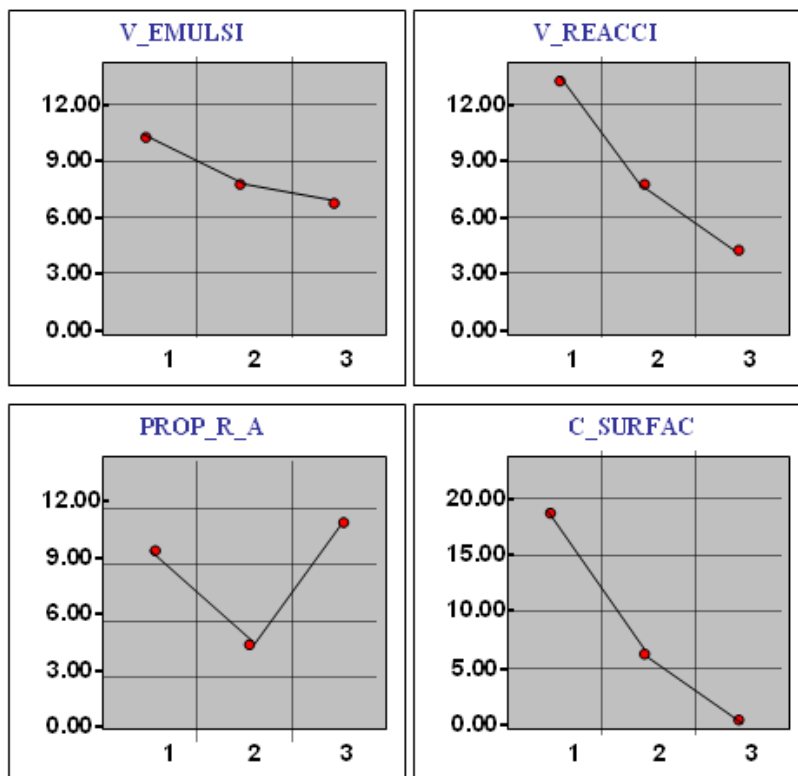


Figura 3. Representación de los efectos principales para el diámetro medio.

3.3.1. Predicciones de respuesta para los niveles óptimos. Con objeto de confirmar que los resultados puedan reproducirse, se debe generar una estimación de la respuesta, utilizando la condición recomendada. Esto se compara con los resultados del experimento confirmatorio, esto es, una corrida experimental usando la condición óptima.

La estimación de la respuesta se deriva al utilizar aditividad de efectos.

μ : estimación del promedio del proceso en la condición óptima.

T: promedio general de los datos

C_n : número de factores

$$\mu = T + (C_1 - T) + (C_2 - T) + \dots + (C_n - T) \quad (1)$$

Los valores medios que se sustituyen se toman de la tabla de efectos por niveles.

$$\mu = A_3 + B_3 + C_2 + D_3 - 3T \quad (2)$$

$$\mu = 7,40667 + 4,08333 + 4,37667 + 1,18333 - 3(8,53778) \quad (3)$$

Respuesta estimada: $\mu = -8,5377$ micras.

La combinación sugerida generó una estimación negativa de la respuesta; esto se puede interpretar como que el valor esperado en la corrida confirmatoria debe ser más pequeño que el resultado menor obtenido en el diseño experimental, el cual fue de 0,76 μm . Este valor se aprecia en la Tabla 10.

El experimento confirmatorio se realizó con la combinación óptima: Velocidad de agitación en la emulsión de 22.500 rpm, la velocidad de agitación durante la reacción de 1.000 rpm, la relación de reactivos-agua de 10% y concentración del tensioactivo de 20%. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 13.

Tabla 10. Resultados del experimento confirmatorio.

Parámetro	Valor
Tamaño de Partícula	Diámetro medio de 0,4 μm .
Distribución de partícula	Entre 0,2 y 1,5 μm
Solubilidad de la coraza de la microcápsula	36%.
Rendimiento de la reacción	92%

3.4. Preparación de microcápsulas con triclosan. Una vez estudiados los efectos de las diferentes variables que influyen en la insolubilidad tamaño de las microcápsulas, se procedió a la microencapsulación del triclosan para probar su actividad antimicrobiana, tanto las microcápsulas solas, como en aplicación superficial de la fibra y dentro de la misma en el proceso de extrusión de fibra acrílica. Los resultados se muestran en las Tablas 11, 12 y 13. Se puede observar en la Tabla 11 que aun las microcápsulas sin triclosan fueron probadas, para comprobar que el polímero no tiene actividad antibacteriana por si mismo, sino solo cuando está presente el triclosan.

Tabla 11. Resultados de las pruebas antibacteriales preliminares

Tipo de Muestra	Halo de inhibición	Solubilidad de la coraza
Microcápsulas secas sin agente antibacterial.	0 mm.	
Microcápsulas secas con agente antibacterial.	10 mm.	72%.
Cobertor con aplicación superficial de microcápsulas.	8 mm.	
Fibra con microcápsulas en la masa.	5 mm.	72%

3.5. Resistencia a los lavados. Las muestras de los textiles tratados con las microcápsulas de

triclosan, se sometieron a pruebas de lavado acelerado en un equipo *Atlas Launder Ometer*. En la Tabla 12, se presentan los resultados de las pruebas de aplicación superficial de las microcápsulas de triclosan sobre tela de cobertor acrílico. La aplicación se hizo con microcápsulas diluidas y sumergiendo la muestra del cobertor en la suspensión de las microcápsulas. La muestra, se exprimió y se secó antes de realizar la evaluación. La aplicación fue de 0,310% de triclosan, base tela. La muestra mantuvo sus propiedades antibacteriales aun después de 30 ciclos de lavado.

Tabla 12. Resultados de la efectividad antibacterial de una muestra de cobertor acrílico tratado superficialmente con microcápsulas de triclosan sobre la superficie.

RESULTADOS Efectividad antibacterial (vs. <u>S. aureus</u>).				
# de Ciclos de lavado	prueba 1		prueba 2	
	Halo (mm)	% de crecimiento	Halo (mm)	% de crecimiento
0	10	0	10	0
5	10	0	10	0
10	10	0	8	0
15	10	0	10	0
20	6	0	4	0
30	5	0	4	0

En la Tabla 9, se muestran los resultados de una muestra de fibra acrílica obtenida agregando las microcápsulas de triclosan en la solución del polímero en DMF, antes de realizar el proceso de extrusión. La aplicación fue de 0,308% de triclosan base fibra. Los resultados muestran una buena actividad antibacterial aun después de 60 ciclos de lavado.

Tabla 13. Resultados de la efectividad antibacterial de la muestra de fibra acrílica con microcápsulas de triclosan en la masa.

Efectividad antibacterial (vs. <u>S. aureus</u>).				
# de Ciclos de lavado	prueba 1		prueba 2	
	Halo (mm)	% de crecimiento	Halo (mm)	% de crecimiento
0	10	0	10	0
20	6	0	6	0
40	2	0	2	0

	60	2	0	2	0
--	----	---	---	---	---

3.6. Microfotografías de las microcápsulas del experimento confirmatorio. En la Figura 4, se muestra la microfotografía donde se aprecian los tamaños relativos de las microcápsulas comparados contra una fibra acrílica 3 denier, con diámetro a aproximado a 20 micras. Puede notarse como las microcápsulas pueden caber perfectamente en la fibra.



Figura 4. Microcápsulas de Triclosan comparadas contra una fibra acrílica 3 denier.

CONCLUSIONES

Se estudiaron los efectos de los diferentes factores que influyen en la solubilidad de la coraza de las microcápsulas, así como aquellos que afectan el tamaño de las mismas.

Se logró microencapsular triclosan mediante polimerización interfacial utilizando una triamina como agente entrecruzante.

Las microcápsulas de triclosan mantuvieron la actividad antimicrobiana del triclosan y fueron efectivas para dar estas propiedades en tratamientos superficiales a textiles y resistieron hasta 30 ciclos de lavado.

Las microcápsulas de triclosan fueron efectivas también para dar propiedades antimicrobianas a la fibra acrílica obtenida mediante el proceso de extrusión en húmedo, manteniendo efecto antimicrobiano aun después de 60 ciclos de lavado.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Model Basel E, Bindler J. Geigy Corporation. USP 3,506,720 (1970)
- [2] Model, Basel E, Bindler J. Ciba-Geigy Corporation. USP 3,904,696 (1975)
- [3] Payne SA, *Antimicrobial Superfinish and Method of Making*, United States Patent Application no 20040077747 (2004)
- [4] Mao JW, Murphy L “Durable Freshness for Textiles”, *AATCC Review*, **1**, 28 (2001)
- [5] Kalyon BD, Olgun U “Antibacterial Efficacy of Triclosan-incorporated Polymers”, *Am. J. Infect. Contr.*, **29**, 124 (2001)

- [6] Kalyon, Iconomopoulou SM, Andreopoulou AK, Soto A, Kallitsis JK, Voyiatzis GA “*Incorporation of Low Molecular Weight Biocides into Polystyrene-divinyl Benzene Beads with Controlled Release Characteristics*”, *J. Contr. Release*, **102**, 223 (2005)
- [7] Satyendra Mishra, Krishanpal Karmodiya, Prasanna Parasuraman, Avadhesha Suroliia, Namita Suroliab, *Design, synthesis, and application of novel triclosan prodrugs as potential antimalarial and antibacterial agents*”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **16**, 5536 (2008)
- [8] Li S “*Esterified Triclosan Derivatives as improved textile antimicrobial agents*”. Patente número WO9942650.
- [9] Hong K, Park S “*Preparation of polyurethane microcapsules with different soft segments and their characteristics*”, *Reactive and Functional Polymers*, **42(3)**, 193 (1999)
- [10] Goetzendorf-Grabowska B, Królikowska H, Gadzinowski M, *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe* October /December 2004, 12 (4), 48 (2004)