

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 934**

51 Int. Cl.:

D06M 15/17 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2007 E 07747735 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **10.02.2010 EP 2150649**

54 Título: **Materiales textiles de fibras de celulosa que contienen nanoligninas, método de aplicación de nanoligninas sobre materiales textiles y uso de nanoligninas en la producción de materiales textiles**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.02.2013

73 Titular/es:

**INSTITUTE OF NATURAL FIBRES AND
MEDICINAL PLANTS (100.0%)
UL. WOJSKA POLSKIEGO 71B
60-630 POZNAN, PL**

72 Inventor/es:

**KOZLOWSKI, RYSZARD;
ZIMNIEWSKA, MALGORZATA y
BATOG, JOLANTA**

74 Agente/Representante:

ZUAZO ARALUZE, Alexander

ES 2 394 934 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Materiales textiles de fibras de celulosa que contienen nanoligninas, método de aplicación de nanoligninas sobre materiales textiles y uso de nanoligninas en la producción de materiales textiles

5 El objeto de la presente invención son materiales textiles de fibras de celulosa natural que contienen nanoligninas, un método de aplicación de nanoligninas sobre el material textil y el uso de nanoligninas en la producción de materiales textiles que protegen frente a la radiación UV, caracterizado porque presentan propiedades antibacterianas y antiestáticas. El uso de ligninas en una dispersión de nanoligninas en el proceso de acabado de materiales textiles proporciona a los productos de fibras de celulosa natural nuevas propiedades multifuncionales. Los productos de fibras de celulosa natural con nanoligninas aplicadas a su superficie comprenden una barrera anti-UV eficaz y son cómodos así como beneficiosos para el organismo humano.

10 Las fibras naturales como el cáñamo y el lino contienen en su composición química pigmentos naturales y lignina, que son absorbentes de RUV naturales y garantizan una buena protección frente al UV. La lignina junto con la celulosa y la hemicelulosa son los principales polímeros estructurales en las paredes celulares de las plantas superiores. El contenido en lignina varía desde el 15 hasta el 30%, y la distribución es diferente en diferentes capas de la pared celular y está correlacionado con la función fisiológica de la capa. El contenido en lignina en fibras de lino es de entre el 0,6-5,0% y en fibras de cáñamo de entre el 3,5-5,5%. El término "lignina" es un nombre colectivo que se refiere a un grupo de compuestos altamente polimerizados con un carácter y propiedades químicas similares, compuestos aromáticos que contienen grupos metoxilo -OCH₃, carbonilo -CO e hidroxilo -OH. Es un polímero sintetizado a partir de tres monómeros, los alcoholes p-cumarílico, coniferílico y sinapílico [1]. Forman una cadena de nueve átomos de carbono dispuestos en un anillo fenólico con cadena lateral de propano. Estas unidades o bien no tienen o bien tienen uno o dos grupos metoxilo unidos al grupo fenólico en posición orto.

20 El grado en que un tejido tricotado o un material textil tejido transmite, absorbe o refleja la radiación UV determina sus propiedades de protección solar. La transmisión, absorción y reflexión dependen, a su vez, de la fibra, la construcción del tejido (grosor y porosidad) y acabado [6, 10]. El problema en la toma de decisiones de los mejores métodos para el factor de protección frente al UV de materiales textiles se investigó por Gambichler *et al.* [7]. Para comparar la relación entre pruebas *in vitro* y pruebas *in vivo*, se usaron simuladores solares de FPU para la determinación de la dosis mínima de eritema (DME), aplicados 30 materiales textiles de verano diferentes. Como las mediciones espectrofotométricas de un material textil pueden producir generalmente un FPU menor que los obtenidos en condiciones promedio en el campo, el método de prueba *in vitro* proporciona valores de FPU "seguros" que representan un "escenario en el peor de los casos". En contraposición a las pruebas *in vitro*, los métodos *in vivo* son mucho más caros y llevan más tiempo. Por tanto, con respecto a lo práctico, las mediciones espectrofotométricas parecen ser las más adecuadas para la evaluación de la protección frente al UV de materiales textiles. El factor de protección o barrera de productos textiles planos frente a la radiación ultravioleta determinado mediante el método espectrofotométrico se describe según normas internacionales, incluyendo la Norma Británica [3] y la Norma Australiana [2, 9], la Norma Europea [5]. Varios factores determinan cómo de eficaz son las prendas en la reducción de la RUV [13]:

35 *Propiedades de la fibra* – entre las fibras naturales, el cáñamo, el lino y el algodón gris ofrecen una buena protección porque los pigmentos naturales, la lignina, las ceras y la pectina actúan como absorbentes de RUV. La sección transversal horizontal de la fibra de cáñamo tiene la forma de cualquiera de un triángulo irregular, polígono o círculo irregular. La estructura molecular es más abierta y tiene más prismas y espirales, de modo que los productos compuestos por fibras de cáñamo pueden disipar ondas tanto sonoras como ópticas. El informe de inspección del Instituto de Física de la Academia China de Ciencias probó que una tela de cáñamo moderada puede bloquear el 95% de los rayos ultravioleta. En comparación, el algodón lavado y blanqueado ofrece una escasa protección. La lana proporciona una máxima protección, mientras que la seda es intermedia entre las dos fibras [13]. El material acrílico muestra bajo FPU debido a las interacciones dipolares del grupo nitrilo. El deslustrante TiO₂ modifica la reflexión y absorción de los rayos UV por las fibras acrílicas, conduciendo a un aumento de dispersión. Las fibras de viscosa mates, pigmentadas (tales como ENKA SUN de Azko Nobel/Lenzing) por ejemplo muestran menor transmitancia (alta absorción) que las fibras lustrosas.

40 *El título del hilo* - Crews *et al* investigaron la influencia del título del hilo en tejidos sobre la protección frente al UV [4]. Los datos revelan una correlación negativa entre el título del hilo y FPU. Cuanto mayor sea el título del hilo, menor es el grado de protección proporcionado por el tejido. El tejido de ligamento tafetán con un título del hilo de 205 tenía un FPU de 3,2 mientras que el tejido de ligamento sarga con un título del hilo de 81 tenía un FPU de 19,2 con el ligamento satén entre los dos con un título del hilo de 106 y un FPU de 13,3. Una posible explicación para esta correlación negativa entre el título del hilo y FPU es el hecho de que los tejidos que son más finos tienden a contener hilos más finos y por tanto tienen los mayores títulos del hilo.

45 *Composición del tejido* – los tejidos ligeros, tejidos de manera suelta, que se prefieren normalmente en situaciones en exteriores calurosos, proporcionan irónicamente una mínima protección. El FPU mejora a medida que el ligamento se vuelve más apretado y aumenta el peso del tejido. Se ha mostrado que la porosidad y el factor de cobertura del tejido son factores importantes en la protección solar. Pasa menos RUV a través de tejidos tricotados o tejidos de manera apretada. Los tejidos de lino con un bajo porcentaje de malla, es decir, tejidos con una estructura

denso y compacta, tienen un FPU muy alto y proporcionan una excelente protección frente a la radiación ultravioleta nociva [14]. Es posible mejorar la resistencia a los pliegues y el tacto de tejidos de lino y cáñamo mediante tratamiento con amoníaco líquido. Este tratamiento confiere un tacto suave de manera agradable a estos tejidos, haciéndolos más resistentes a los pliegues y más fáciles de mantener. El tratamiento con amoníaco líquido (un procedimiento de dos etapas) produce, entre otros resultados, la compactación de la estructura del tejido con un efecto adicional de mejora significativa del FPU.

Contenido en humedad - muchos tejidos tienen menores clasificaciones de FPU cuando están húmedos. La disminución en clasificación de FPU depende del tipo de tejido y la cantidad de humedad que absorbe cuando está húmedo. Gambichler *et al.* [8] investigaron tejidos de verano "secos" y saturados con agua del grifo y con sal, que se evaluaron espectrofotométricamente (*in vitro*). Los valores de FPU *in vitro* fueron los mismos para los tejidos que se saturaron con agua del grifo y para los saturados con agua con sal. La saturación de los tejidos con agua tenía diferentes efectos sobre el FPU, los valores de transmisión de UVA transmisión y de transmisión de UVB en comparación con los tejidos secos. Para tejidos de lino, viscosa y poliéster, FPU aumentó significativamente. Para los tejidos de algodón y los tejidos de poliéster + TiO₂, FPU disminuyó significativamente. Para los tejidos modales + TiO₂ y los tejidos de crepé de poliéster + TiO₂, FPU aumentó significativamente. A partir de las pruebas *in vivo*, la DME (la dosis mínima de eritema) de piel "no protegida hidratada" no fue diferente de la DME de piel "no protegida seca". Los satenes ofrecen una mejor protección que las sargas, y las sargas ofrecen una mejor protección que los ligamentos tafetán. Las estructuras con un menor nivel de capacidad de protección son las que tienen un menor coeficiente de conexión promedio (CCP) (definido como el total de puntos de conexión tanto en la urdimbre como en la trama por el número total de cuadrados de conexión). La estructura en "Z" entre los ligamentos tafetán tiene un mayor CCP y proporciona una menor protección solar. Neves [11] explica que las estructuras más entretejidas tienen más zonas de contracción (correspondientes al entrelazado de hilos) que pueden crear canales de entrelazado preferentes de radiación ultravioleta.

Tensión – el estiramiento del tejido puede producir una disminución en la clasificación de FPU. Esto es común en tejidos tricotados o elastificados y el usuario debe tener cuidado para seleccionar la talla correcta.

Diseño – además de consideraciones de moda y comodidad, la selección de prendas que tienen un diseño acertado para la protección solar puede representar una gran diferencia con respecto a la exposición global a RUV. Las prendas que proporcionan más cobertura corporal ofrecen más protección.

Condición – a menos que se indique de otro modo, las clasificaciones de FPU se establecen para tejidos que son nuevos. La clasificación de FPU de muchos tejidos a base de algodón puede mejorar con respecto a la clasificación "cuando están nuevos" tras haberse lavado al menos una vez. La contracción en el tejido cierra pequeños huecos en los hilos y permite que pase a su través menos RUV. Sin embargo, prendas viejas, gastadas o descoloridas pueden tener una menor clasificación de FPU. Existen dos posibilidades de reducción de la transmitancia UV por los tejidos: reduciendo la porosidad a través de la modificación de la construcción o mejorando las propiedades de absorción y reflexión del tejido. Puede mejorarse la construcción determinando la relación óptima entre el número de hilos en la urdimbre y la trama para un título del hilo dado. A continuación se comentan algunos parámetros que afectan a las características de absorción de UV.

La transmisión a través de las fibras puede reducirse eficazmente mediante el uso de colorantes seleccionados, agentes de blanqueo fluorescentes y mediante absorbentes de UV. Estos productos tienen sistemas cromóforos que absorben de manera muy eficaz en la región UV, permitiéndoles maximizar la absorción de la radiación UV en materiales textiles. Muchos colorantes absorben radiación UV. Los colores más oscuros (negro, azul marino, rojo oscuro) del mismo tipo de tejido absorberán habitualmente RUV más que los tonos pastel claros, y por consiguiente tendrán una mayor clasificación de FPU. Como la región espectral de todos los colorantes se extiende hasta la región UV (290-400 nm), todos los colorantes actúan como absorbentes de UV. Estudios muestran que para un color dado, cuanto más oscuro es el tono, mayor es la protección [13]. En general, los tonos de azul marino, negro y verde aceituna proporcionarían una mejor protección. Algunos estudios recientes notifican un aumento en la protección frente al UV de materiales textiles de algodón, cuando se tiñen con colorantes directos, de cuba o reactivos. Un estudio [12] sobre la capacidad de materias colorantes naturales para bloquear el UV muestra que la aplicación de colorantes naturales a tejidos de lino y cáñamo proporciona con mucha frecuencia mejores resultados en comparación con colorantes sintéticos en las mismas gamas de color usadas en los mismos tejidos (tabla 1).

Tabla 1. Comparación de resultados de FPU obtenidos con muestras teñidas con colorantes naturales y sintéticos

Tejido	Color	Colorante natural		Colorante sintético	
		Materias colorantes	FPU	Materias colorantes	FPU
Cáñamo	Amarillo oscuro	Premordiente de cúrcuma + cobre	25	Amarillo 2GL	25
Lino	Amarillo aceituna	Premordiente de cúrcuma + cobre	30	Amarillo 2GL	25
Lino	Amarillo	Premordiente de cúrcuma	25	Amarillo directo	25
Lino	Marrón	Hierba de Santa María	35	Naranja directo + marrón GLM	20
Lino	Marrón	Palo de campeche	30	Marrón BT	15
Lino	Marrón	<i>Coreopsis tinctoria</i>	50	Marrón BT	15

5 En el caso de las materias colorantes marrones, las diferencias entre hierba de Santa María, palo de campeche y particularmente *Coreopsis tinctoria* naturales, y el colorante sintético marrón BT aplicados a las mismas muestras de lino, son significativas.

10 Los absorbentes de UV incluyen todos los compuestos orgánicos e inorgánicos que absorben preferentemente radiación UV [13]. Estos compuestos tienen una absorción insignificante en la región visible y por consiguiente una alta solidez a la luz. Los absorbentes de UV tienen que distribuirse de manera monomolecular en el sustrato para un efecto máximo. Además, deben cumplir otros criterios tales como:

- o Absorben eficazmente en la totalidad de la región UV (280-400 nm)
- o Son estables al UV
- o Disipan la energía absorbida de tal manera que no existe degradación ni cambio de color en el medio protegido.

15 Los absorbentes de UV actúan sobre el sustrato de varias maneras: convirtiendo la energía de excitación electrónica en energía térmica mediante una reacción de transferencia de protones intermolecular, reversible y rápida; funcionando como eliminadores de radicales; y funcionando como extintores de oxígeno singlete.

20 Todos los absorbentes de UV orgánicos aplicados de manera industrial a materiales textiles en el procesamiento en húmedo son derivados de una de las tres estructuras diferentes: o-hidroxibenzofenona, o-hidroxifenilbenzotriazol, o-hidroxifeniltriazina [13]. De las sustancias inorgánicas con características de absorción de UV, el dióxido de titanio merece una mención especial. Para todas las fibras comunes excepto los materiales acrílicos, están disponibles en la actualidad absorbentes de UV que son como colorantes incoloros y que pueden aplicarse con colorantes mediante la mayoría de los métodos habituales. No son necesarios procedimientos de aplicación independientes. Es necesario tener cuidado sólo cuando se aplican con agentes de blanqueo fluorescentes (ABF). Investigadores australianos han desarrollado una tecnología de acabado que aumenta sustancialmente el FPU de prendas ligeras. Clariant está comercializando la tecnología con el nombre Rayosan. El operario que realiza el teñido o acabado puede aplicar el proceso Rayosan en tejidos hilados, de punto o tejidos usando procedimientos y equipo de acabado de materiales textiles tradicionales. Los productos están disponibles para su uso en materiales celulósicos, poliamidas y lana (con colorantes reactivos) y para fibras de PET y acetato (con colorantes dispersos). Se ha notificado que estos productos no tienen ningún efecto negativo sobre los abrillantadores ópticos, puesto que no absorben la RUV, requerido para la excitación de fluorescencia. Ciba Geigy está comercializando absorbentes de UV para diferentes sustratos con las marcas Cibafast y Cibatex. Éstos también pueden aplicarse al tejido mediante el método o bien de agotamiento o bien discontinuo con foulard (*pad batch*). Tinofast Cel es un nuevo producto que puede proporcionar un FPU de 40+. También se han notificado absorbentes de UV no reactivos basados en anilidas oxálicas, compuestos de triazina o triazol, ésteres del ácido salicílico, acrilonitrilo o nitrilo-hidrazonas sustituidas, agentes emulsionantes, agua y polisiloxanos [13].

Finalmente, varias empresas japonesas han introducido recubrimientos especializados para proporcionar protección

frente al UV [13]. Ipposha Oil Industries de Japón ha desarrollado un recubrimiento de alto peso molecular a base de homopolímero/copolímero para conferir resistencia a la luz prolongada y pantalla al UV a tejidos. Toyota R&D Lab también ha usado polímeros para conferir propiedades de resistencia a la abrasión y apantallamiento UV mejoradas a materiales textiles. El procedimiento se basa en dispersar alcoxisilanos orgánicos, sales inorgánicas u orgánicas o alcóxidos de Ti, Mg, Al, Si etc., y disolventes polares orgánicos o inorgánicos seguido por moldeo. Toray Industries ha desarrollado una técnica de inmersión para preparar tejidos de bloqueo de UV antibacterianos. Se sumergió un tejido de poliéster en etanol que contenía ácido ferúlico al 3%, se secó y se calentó a 190°C para proporcionar un tejido que mostraba actividad antibacteriana frente a *Staphylococcus aureus* y absorción de UV de hasta el 98,5%.

El documento GB 656 610 A (KERMATEX LTD) (29-08-1951) se refiere a un material textil impregnado con foulard con una disolución acuosa de lignina cáustica y una emulsión de un éster de organosilicio. En la descripción de patente, se usa un látex de caucho natural o sintético. No se propone ningún otro polímero para sustituir el látex de caucho. Tampoco hay ninguna referencia en este documento como el posible uso de un elastómero de silicona en el intervalo de concentración para mejorar la fijación de la lignina.

En el documento EP-A-0 445 076 (CIBA GEIGY AG [CH]) (04-09-1991) se da a conocer el uso de un derivado de lignina (condensado de formaldehído de sal de sodio sulfonato de lignina) en la producción de materiales textiles que son a prueba de UV. Los materiales textiles tratados también tienen propiedades antibacterianas (1) y antiestáticas (2), como biocida (1) y propilenglicol (2) entran en la formulación del tratamiento acuoso.

En la solicitud de patente CA2506108 (publicada el 09-11-2006) se presentó una prenda de ropa especial para la exposición del cuerpo del usuario a partes de rayos solares y/o de luz diurna en condiciones frías o frescas. Dichas prendas de ropa protegen el cuerpo del usuario frente al clima frío o fresco, mientras que pasan partes de los rayos UV y posiblemente luz visible, para ayudar al usuario a broncearse y posiblemente usan rayos o luz diurna. Dichas prendas de ropa pueden ser total o parcialmente transparentes o no transparentes. Pueden prepararse a partir de una o unas cuantas capa(s) de material flexible transparente, opaco, translúcido o transmisor de luz, con o sin recubrimiento o capa(s) de fibra de protección frente al UV, y/o tejidos. Dichas prendas de ropa pueden estar compuestas por tejidos que dejan pasar algunas partes limitadas del espectro o los rayos UV, independientemente de su comportamiento frente a la luz visible. Dichas prendas de ropa pueden fabricarse en cualquier forma de cobertura corporal, incluyendo ropa interior, pantalones, camisas, chaquetas, guantes, medias, zapatos, etc. y más probablemente emplean un material flexible transmisor de la luz tal como vinilo transparente y/o no transparente, poliuretano, y/u otros plásticos, tejidos de poliéster y tejidos de malla que dejan pasar a su través partes de la luz visible y el UV.

En la solicitud de patente DE202006010168U (publicada el 26-10-2006) la cubierta ultravioleta móvil para, por ejemplo, carritos para bebés, tiene elementos de sujeción distribuidos en línea circunferencial, fabricándose la cubierta a partir de tela lisa de material textil de tamaño y forma variables, y se produce tela lisa a partir de fibra natural. La cubierta tiene elementos de sujeción tales como cordel o cinta, distribuidos en una línea circunferencial, en la que los elementos de sujeción son adecuados para producir cualquier conexión separable, y la cubierta se fabrica a partir de tela lisa de material textil de tamaño y forma variables. La tela lisa se produce a partir de fibra natural, teniendo la tela lisa un factor de protección frente al ultravioleta (UV) de 80 según la norma UV 801.

En la solicitud de patente KR20040011068 (publicada el 05-02-2004) se presentaron fibra y tejido que contienen dióxido de titanio y tripolifosfato de potasio, que presentan buena permeabilidad al aire y que confieren propiedades mejoradas de comodidad al usuario a la vez que tienen un buen efecto de pantalla al UV. Se proporciona la fibra obtenida añadiendo dióxido de titanio que tiene un efecto reflectante de UV y dispersantes. Los tejidos preparados con la fibra muestran una buena permeabilidad al aire y confieren propiedades potenciadas de comodidad al usuario a la vez que tienen un buen efecto de pantalla al UV. La fibra que tiene un efecto de pantalla a los rayos ultravioletas contiene menos del 1% en peso de dióxido de titanio inorgánico que tiene un tamaño medio de partícula de 100 nm o menos y tripolifosfato de potasio. Cuando un tejido contiene más del 50% de fibra que tiene un efecto reflectante de UV de fibras y tiene la tasa de apertura del 0,7 al 25%, el tejido tiene un factor de protección frente al UV del 40% o más. La adición de tripolifosfato de potasio a la fibra durante la fabricación de la fibra impide la coagulación de dióxido de titanio y mejora la productividad de hilado, el color de la fibra y la abrasión de un pase de hilo.

En la solicitud de patente CN1676686 (publicada el 05-10-2005) se presentó fibra funcional que contiene proteína. La fibra funcional está compuesta por proteína, alto contenido de polímero y las sustancias que contienen elemento no metálico. Entre éstos, la proteína constituye A de la cantidad total, constituyendo el alto contenido en polímero B y constituyendo las sustancias que contienen elemento no metálico C. Entonces se obtiene $1 \leq A \leq 67$, $10 \leq B < 99$ y $0 < C \leq 23$. Esta invención también publica el método de producción de esta fibra. Esta fibra hace que el tacto con la piel sea cómodo y tiene una buena conductividad de humedad. Además, tiene una alta proporción de bacteriostasis y ocultación, y puede emitir en el IR lejano, produciendo una alta proporción de iones negativos. Lo que es más, tiene la proporción de absorción de UV del 99,8% y puede absorber las ondas hercianas y ofrece protección frente a la radiación, etcétera.

En la solicitud de patente US2003127633 (publicada el 10-07-2003) se presentó una mezcla de absorción de UV con afinidad por fibra textil. La invención se refiere a una mezcla, que comprende (A) del 10 al 90% en peso de al menos un éster alquílico C₆ a C₁₈, o éster cicloalquílico C₅ a C₈ de ácido 2-ciano-3,3-difenilacrílico y (B) del 90 al 10% en

5 peso de al menos un compuesto adicional, con al menos un máximo de absorción de UV en el intervalo de 280 a 450 nm y diferente estructuralmente del compuesto (A). Dicha mezcla es adecuada para la protección de piel humana frente al daño por radiación UV y para la protección de materiales textiles coloreados frente al desvanecimiento del color. En la solicitud de patente TW577943 (publicada el 01-03-2004) se presentaron fibra con efecto de apantallamiento de UV y tejido fabricado a partir de la misma. Se dan a conocer una fibra con efecto de apantallamiento de UV fabricada añadiendo el 0,5-1,0% en peso de partículas de dióxido de titanio inorgánico que tienen un tamaño de partícula promedio de 1-100 nm en la fibra para proporcionar a la fibra resultante un efecto de apantallamiento de UV y un tejido fabricado a partir de una fibra de este tipo con efecto de apantallamiento de UV. La fibra con efecto de apantallamiento de UV comprende el 50-100% en peso del peso total del tejido y el tejido tiene una proporción porosa del 5-11% y un FPU (coeficiente de protección frente al UV) que supera el 40%.

10 En las descripciones de patente US5914444 (publicadas el 22-06-1999), US5938793 (publicado el 17-08-1999) se describió un procedimiento para aumentar el factor de protección solar de materiales de fibras celulósicas tratando los materiales de fibras celulósicas con al menos un colorante directo y al menos un absorbente de UV.

15 En la descripción de patente EP0717140 (publicada el 19-06-1996) se describió un método para el tratamiento de fibras textiles. Un método para el tratamiento de una fibra textil para reducir la cantidad de luz UV que pasa a través de un tejido producido a partir de dicha fibra tratada que comprende tratar una fibra textil con del 0,1 al 6,0% en peso en la fibra, de un absorbente de UV de fórmula (1) <CHEM> en la que A es el radical de un absorbente de UV, B es el radical de un absorbente de UV o es un grupo de solubilización en agua y X es F o Cl, y tejidos de material textil y artículos de ropa producidos a partir de dichos tejidos. Los tejidos preparados a partir de las fibras tratadas son útiles en la fabricación de prendas de ropa que proporcionan protección frente a la radiación UV para la piel que se cubre mediante las prendas de ropa, especialmente prendas de ropa de verano ligeras.

20 En las descripciones de las patentes US5700295 (publicada el 23-12-1997), US5786475 (publicada el 28-07-1998) se describieron absorbentes de UV, su preparación y el uso de los mismos. La invención se refiere a compuestos de fórmula (1) en la que las variables tienen los significados facilitados en las reivindicaciones. Los compuestos son adecuados para su uso como absorbentes de UV para la estabilización fotoquímica de materiales de fibras textiles no teñidas, teñidas o impresas y para potenciar el factor de protección solar de los mismos.

25 En la descripción de patente JP8113819 (publicada el 07-05-1996) se describieron fibra antiestática que tiene estructura similar a una red y su producción. Esta fibra se compone de fibras mixtas que contienen al menos un copolímero de etileno-alcohol vinílico y un polímero de éster, y tiene una estructura tridimensional similar a una red. La fibra es extremadamente fibrilada y excelente en las propiedades de antiestaticidad, a prueba de suciedad y propiedades de barrera frente a bacterias y tiene alta resistencia y capacidad de teñido. Por consiguiente, la fibra puede usarse como tela tejida, tela tricotada o tela no tejida, y puede aplicarse en una amplia gama de utilidades, tales como ropa, material de mantenimiento del calor, cuero artificial, absorbente para productos higiénicos, ropas de protección, cortinas, sábanas, paños, filtros y material de aislamiento para casas.

30 En la solicitud de patente WO03046273 (publicada el 05-06-2003) se describieron materiales textiles antibacterianos fijados con plata nanométrica no aglomerante y métodos de fabricación de los mismos. La presente invención da a conocer materiales textiles antibacterianos fijados con plata nanométrica no aglomerante, y métodos de fabricación de los mismos. Los materiales textiles son materiales textiles de fibras animales, vegetales o sintéticas, de las que, entre las unidades de fibra y en las superficies de las fibras se fijan firmemente partículas de plata superfina no aglomeradas, que son de un tamaño de 1-100 nm. La partícula de plata superfina tiene una capa de superficie de óxido de plata de 1-8 nm de grosor, y un núcleo de plata metálica. Los materiales textiles antibacterianos de la presente invención tienen una función notablemente antibactericida y capacidad antiséptica de amplio espectro. Además, los materiales textiles son inocuos, no irritantes, no alérgicos y no tienen resistencia a fármacos. La eficacia antibacteriana se vuelve más intensa cuando los materiales textiles entran en contacto con agua. Son adecuados para los usos de tratamiento médico o protección de la salud.

35 En la descripción de patente CN1123349 (publicada el 29-05-1996) se presentó un método para la producción de materiales textiles de fibras de tipo con fragancia, saludables, antibacterianos, de larga duración. El producto de tejido de fibras que integra alto efecto, lavabilidad, cuidado del cuerpo, embellecimiento y fragancia en un cuerpo usando tejido de fibras como material de base, usando agente de acabado hidrófilo, agente de acabado antibacteriano y agente de acabado perfumado de cuidado de la salud como materias primas principales que se hacen pasar por tales procedimientos de modificación e injerto, etc. VENTAJA: tiene las funciones de promover la circulación sanguínea del cuerpo humano, potenciar el metabolismo, proteger la piel e hidratarla.

40 En la solicitud de patente KR20020006059 (publicada el 19-01-2002) se presentaron material textil doble funcional y el método de fabricación del mismo. Se adhieren dos materiales textiles a ambos lados de la película adhesiva que tiene funcionalidad, respectivamente. El material textil doble funcional se obtiene mediante un procedimiento que contiene las etapas de: recubrir una base con material funcional con pasta adhesiva añadida; semisecar para formar un tipo de película; y luego separar la película adhesiva de la base, seguido por presionar y adherir dos materiales textiles a ambos lados de la película. La película adhesiva tiene 0,07-0,1 mm de grosor y el 5-30% en peso de contenido en humedad. El material funcional se selecciona al menos del grupo que contiene agente aromático, agente antibacteriano, agente desodorante, agente antiestático, material que irradia en el infrarrojo lejano, agente de

bloqueo de UV y agente ignífugo.

En la solicitud de patente DE10343308 (publicada el 21-04-2005) se presentaron materiales textiles compuestos funcionalizados en la superficie, por ejemplo para prendas de ropa o artículos decorativos, obtenidos mediante el recubrimiento de un soporte fibroso flexible con óxidos de (semi)metales y otros compuestos inorgánicos insolubles en agua. Uso de materiales compuestos (I) que comprenden el recubrimiento sobre soporte fibroso flexible, en el que el recubrimiento contiene (A) óxido(s) de metales, semimetales y/o de metales mixtos obtenidos mediante un método de sol-gel y (B) compuesto(s) inorgánico(s) insoluble(s) en agua. - Uso de materiales compuestos (I) que comprenden el recubrimiento sobre soporte fibroso flexible según se reivindica como materiales textiles, en los que el recubrimiento contiene (A) óxido(s) de metales, semimetales y/o de metales mixtos obtenido(s) mediante un método de sol-gel y (B) compuesto(s) inorgánico(s) insoluble(s) en agua, no obtenido(s) mediante un método de sol-gel, que contiene(n) al menos un metal que no es de transición del grupo III-V y/o un metal de transición del grupo I-VIII y al menos uno de carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, fósforo y azufre (siempre que (B) no consista completamente en pigmentos). - Se incluye una reivindicación independiente para materiales textiles funcionalizados en la superficie, que comprenden un material compuesto (I) como anteriormente, que contiene adicionalmente (dentro de, sobre y/o bajo el recubrimiento) uno de más agentes (C) seleccionados de retardantes de la llama, absorbentes de UV, reflectores de IR, colorantes, pigmentos coloreados, conservantes, principios activos farmacéuticos, repelentes de agua y/o repelentes de aceite; y artículos preparación de prendas de ropa (I).

En la descripción de patente CA2274819 (publicada el 22-04-1999) se presentó un método para tratar cuerpos conformados celulósicos. La invención se refiere a un método para tratar cuerpos conformados celulósicos que se forman a partir de una disolución de celulosa en un óxido de amina terciaria acuoso, especialmente fibras. Los cuerpos conformados se ponen en contacto con una disolución acuosa de un agente auxiliar para materiales textiles en condiciones alcalinas, portando dichos materiales textiles dos grupos reactivos. La invención se caracteriza porque se usa un compuesto de fórmula (I), en la que X representa halógeno, R=H o un radical iónico y n=0 ó 1, o una sal de este compuesto como el agente auxiliar para materiales textiles. La invención también se refiere al uso de compuestos de esta fórmula para reducir la tendencia a fibrilar y aumentar la absorción de UV de fibras hiladas con disolvente.

A pesar de la investigación descrita anteriormente dedicada a producir materiales textiles que son una barrera frente a la radiación UV así como materiales textiles antibacterianos y antiestáticos, existe todavía una necesidad real de obtener una solución eficaz para la producción de materiales textiles que son barreras eficaces para la radiación ultravioleta, así como que son cómodos y beneficiosos para el organismo humano.

El objetivo de la presente invención es hacer uso de polímeros naturales, ligninas nanoestructuradas, que pueden usarse para producir materiales textiles de celulosa que protegen frente a la radiación UV, que también son antibacterianos y antiestáticos.

La realización del objetivo anterior y la solución de los problemas descritos en el estado de la técnica, relacionados con la producción de materiales textiles de fibras de celulosa natural que protegen frente a la radiación UV y presentan propiedades antibacterianas y antiestáticas, se han logrado mediante la presente invención.

El objeto de la presente invención es un material textil de fibras de celulosa, caracterizado porque contiene nanoligninas, en el que las nanoligninas se aplican sobre los materiales textiles usando una técnica de impregnación con foulard con una disolución de nanoligninas con un agente auxiliar que se compone de una emulsión de silicona, a una temperatura de 18 - 20°C, para una duración de 2 a 5 minutos, en el que tras escurrirse los materiales textiles y volverse a impregnar con foulard durante otros de 8 a 10 pases, en el que tras cada sesión de impregnación con foulard está seguida por secado a una temperatura de 40 - 60°C, en el que el agente auxiliar consiste en una emulsión que contiene elastómero de silicona con una concentración que oscila entre 5 y 25 g/l. Preferiblemente, la materia prima consiste en fibras de celulosa natural. Preferiblemente, las nanoligninas aplicadas sobre los materiales textiles proporcionan una barrera que protege frente a la radiación UV. Preferiblemente, las nanoligninas aplicadas sobre los materiales textiles proporcionan propiedades antibacterianas y antiestáticas. Preferiblemente, está diseñado para prendas de ropa que protegen frente a la radiación UV, con propiedades antibacterianas y antiestáticas, particularmente para prendas de ropa de verano y ropas de trabajo usadas en entornos de luz solar intensa.

El siguiente objeto de la presente invención es un método de aplicación de nanoligninas a materiales textiles de celulosa, caracterizado porque las nanoligninas se aplican sobre los materiales textiles usando una técnica de impregnación con foulard usando nanoligninas con un factor auxiliar que se compone de una emulsión de silicona, a una temperatura de 18 - 20°C, a lo largo de un periodo de 2 a 5 minutos, en el que tras escurrirse los materiales textiles y volverse a impregnar con foulard usando de 8 a 10 pases, en el que tras cada sesión de impregnación con foulard se secan a una temperatura de 40 - 60°C, en el que el agente auxiliar consiste en una emulsión que contiene elastómero de silicona a una concentración de 5 a 25 g/l. Preferiblemente, el método usado es la aplicación de nanoligninas sobre fibras de celulosa natural.

El siguiente objeto de la presente invención es un uso de nanoligninas aplicadas sobre material textil con una técnica de impregnación con foulard usando una disolución de nanolignina con un agente auxiliar que consiste en una

emulsión de silicona a una temperatura de 18 - 20°C, a lo largo de un periodo de 2 a 5 minutos, en el que tras escurrirse los materiales textiles y volverse a impregnar con foulard usando de 8 a 10 pases, en el que tras cada sesión de impregnación con foulard se secan a una temperatura de 40 - 60°C, en la producción de prendas de ropa que protegen frente a la radiación UV, con propiedades antibacterianas y antiestáticas, en el que el agente auxiliar
 5 consiste en una emulsión que contiene elastómero de silicona a una concentración de 5 a 25 g/l. Preferiblemente, los materiales textiles pretenden ser para su uso en prendas de ropa de verano y ropas de trabajo usadas en entornos de luz solar intensa. Preferiblemente, está diseñado para la fabricación de materiales de lignocelulosa que protegen frente a la radiación UV. Las figuras adjuntas facilitan una mejor explicación de la naturaleza de la presente invención.

10 La figura 1 presenta la distribución de tamaño de partículas de nanolignina.

La figura 2 presenta un efecto de tejido de lino cubierto por nanolignina sobre el FPU.

La figura 3 presenta un efecto de tejido de lino cubierto por nanolignina y emulsión de silicona (tras 8 pases) sobre el FPU (en el que la concentración de emulsión de silicona, 50 g/l, está fuera del alcance de las reivindicaciones de esta invención).

15 A continuación hay realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención definida anteriormente.

Ejemplo 1. Cubierta de los materiales textiles celulósicos por nanolignina

Se llevaron a cabo los experimentos de cubierta de los materiales textiles celulósicos (tejidos y no tejidos) por nanolignina usando un método de impregnación con foulard. Se usa nanolignina como disolución acuosa a una concentración inferior a 1 g/l. Se aplicó emulsión que contenía elastómero de silicona a una concentración de 25 g/l
 20 para una mejor fijación de las partículas de nanolignina sobre materiales textiles celulósicos. Se sumergieron los materiales textiles celulósicos en la disolución de nanolignina con emulsión de silicona durante 3 minutos y a continuación se escurrieron. La temperatura del baño era igual a la temperatura ambiente. Se repitió la operación de impregnación con foulard 8 veces. Tras cada vez de impregnación con foulard, se secaron los materiales textiles a una temperatura de 40°C.

25 Ejemplo 2. Estudio de la influencia de nanolignina sobre las propiedades de barrera frente al UV, antibacterianas y antiestáticas de tejidos celulósicos

Una nueva manera de mejora de propiedades de barrera frente al UV de tejidos celulósicos es la aplicación de nanolignina en el proceso de acabado. Se obtuvo lignina con nanoestructura (figura 1) mediante tratamiento con ultrasonidos. Esta patente describe el método de impregnación con foulard de nanolignina sobre materiales textiles
 30 celulósicos para determinar las propiedades de barrera frente a la radiación UV. Se usa nanolignina para fabricar tejidos celulósicos con buenas propiedades de bloqueo de UV, antibacterianas y antielectrostáticas, y materiales no tejidos lignocelulósicos con propiedades de barrera frente al UV (figuras 2-3). Se aplicó emulsión de silicona con diferente nivel de concentración (5, 25 y 50 g/l) para una mejor fijación de las partículas de nanolignina sobre materiales textiles (en el que 50 g/l está fuera del alcance de las reivindicaciones de esta invención). Se evaluó la
 35 eficacia de cobertura de los materiales textiles con nanolignina mediante la determinación del factor de protección ultravioleta. Se realizó la determinación del FPU de materiales textiles cubiertos por nanolignina según la norma europea EN 13758-1:2001 para prendas de ropa de protección solar con el uso del aparato Cary 50 Solascreen (tabla 2) tras cada vez de operación de impregnación con foulard.

Tabla 2. Sistema de clasificación de FPU [7]

Categoría de protección frente a RUV	Intervalo de FPU
Buena protección	De 15 a 24
Muy buena protección	De 25 a 39
Excelente protección	De 40 a 50, superior a 50

40 El tratamiento de tejido de lino con una disolución de lignina con nanoestructura mejora las propiedades de barrera frente al UV del tejido. El aumento de la cantidad de nanolignina en el tejido de lino dio como resultado un mayor nivel de factor de protección ultravioleta. Se obtuvo el mayor FPU tras 8 pases y su resultado es de 25 (figura 2). La aplicación de emulsión de silicona como agente auxiliar para la disolución de nanolignina, para fijar mejor las
 45 partículas de nanolignina en el tejido de lino, mejora el factor de protección frente al UV del tejido de manera más eficaz. El nivel más eficaz de concentración de emulsión de silicona es de 25 g/l y el mejor resultado de FPU es de 45 (figura 3).

Se evaluaron las propiedades antibacterianas de los productos mediante métodos de selección. El tejido de lino con nanolignina se clasifica como material antibacteriano – tabla 3.

Tipo de bacteria	Actividad antibacteriana	Pruebas de selección según AATCC 147-1998
<i>Corynebacterium xerosis</i>	-	Actividad bactericida
<i>Bacillus licheniformis</i>	-	
<i>Micrococcus flavus</i>	-	
<i>Staphylococcus haemolyticus</i>	-	
<i>Staphylococcus aureus</i>	-	
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	-	
<i>cherichia coli</i>	-	
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	-	

Además, el tejido de lino con nanolignina se clasifica como material antiestático. Se evaluaron las propiedades antiestáticas de los productos según la norma PN-92/E-05203. La resistencia superficial del tejido de lino cubierto por nanolignina es inferior a $2 \times 10^{10} \Omega$ (condiciones de prueba: humedad relativa del aire - 50%, temperatura - 20°C).

Se llevó a cabo el estudio sobre las propiedades de barrera frente al UV también con tejido de cáñamo así como material no tejido de lino cubierto por nanolignina. Se impregnó con foulard lignina con nanoestructura sobre materiales textiles. Se usa nanolignina como una disolución acuosa a una concentración inferior a 1 g/l. La emulsión de silicona a una concentración de 25 g/l. Se sumergieron los materiales textiles en la disolución de nanolignina con emulsión de silicona durante 3 minutos y a continuación se escurrieron. La temperatura del baño era igual a la temperatura ambiente. Se repitió la operación de impregnación con foulard 8 veces. Tras cada vez de impregnación con foulard, se secaron los materiales textiles a una temperatura de 40°C. Los materiales textiles recubiertos por nanolignina tienen una excelente protección frente al UV y buena resistencia al lavado. Su permeabilidad al aire sigue siendo la misma. El recubrimiento de nanolignina no aumenta la rigidez del tejido.

La aplicación de lignina como barrera frente al UV parece ser una solución muy buena para los problemas con el UV. La lignina es un polímero natural y su aplicación a materiales textiles no disminuye las propiedades higiénicas de prendas de ropa, lo que es particularmente importante en verano. Usando una aplicación de lignina en lugar de absorbentes de UV químicos, es posible reducir la cantidad de productos químicos aplicados en los procesos de acabado de materiales textiles, dando como resultado aspectos de protección medioambiental mejorados. La aplicación de nanolignina para tejidos celulósicos permite obtener un producto con las siguientes propiedades: de bloqueo de UV, antibacterianas y antiestáticas.

Conclusiones:

1. El tratamiento de materiales textiles sometidos a prueba con una disolución de lignina con nanoestructura mejora significativamente las propiedades de barrera frente al UV del tejido.
2. El número de pases de impregnación con foulard tiene un efecto sobre el factor de protección ultravioleta de tejidos de lino.
3. La emulsión de silicona mejora la influencia de nanolignina sobre la eficacia de protección frente al UV de tejido de lino.
4. El tejido de lino cubierto por nanolignina (con emulsión de silicona) garantiza: una excelente protección frente al UV, actividad bactericida y buenas propiedades electrostáticas.
5. El tratamiento con nanolignina de materiales textiles no empeora sus propiedades físicas y biofísicas.

Bibliografía

1. Abreu H.S., Nascimento A.M., Maria M.A. (1999): Lignin structure and wood properties. Wood and Fibres Science, 31 (4), 426-433.
2. Australian/ New Zealand Standard AS/NZS 399: 1996 "Sun protective clothing - Evaluation and classification".
3. British Standard BS7914: 1998 "Method of test for penetration of erythemally weighted solar ultraviolet radiation through clothing fabrics"..

4. Crews P.C., Kachman S., Beyer A.G. (1999): Influences on UVR Transmission of Undyed Woven Fabrics Textile Chemist and Colorist (Text. Chem. Color.). ISSN 0040-490x, Vol. 31, N°6, 17-26.
5. European Standard EN 13758-1:2001. Textiles - Solar UV protective properties - Part 1: Method of test for apparel fabrics.
- 5 6. Gambichler T., Altmeyer P., Hoffmann K. (2002): Role of clothes in sun protection. Recent Results Cancer Res, 160, 15-25.
7. Gambichler T., Avennaete A., Bader A., Altmeyer P., Hoffmann K. (2001): Ultraviolet protection by summer textiles. Ultraviolet transmission measurements verified by determination of the minimal erythema dose with solar-simulated radiation. Br J Dermatol. Mar, 144(3), 484-9.
- 10 8. Gambichler T., Hatch K.L., Avermaete A., Altmeyer P., Hoffmann K. (2002): Influence of wetness on the ultraviolet protection factor (UPF) of textiles: in vitro and in vivo measurements. Photodermatol Photoimmunol Photomed. Feb, 18(1), 29-35.
9. Gies P.H., Roy C.R., Toomey S., McLennan A. (1998): Protection against solar ultraviolet radiation. Mutat Res. Nov, 9, 422(1), 15-22.
- 15 10. John Loy, the CEO of ARPANSA. Australian Radiation Protection and Nuclear Safety Agency (ARPANSA).
11. Neves, M. Neves, (2003): The influence of Interlacement Degree of Woven Fabrics on the Ultraviolet Protection Factor. Proceedings of the 3rd Autex Conference, Gdan'sk, Poland.
12. Schmidt - Przewoz'na K., Zimniewska M. (2005): The Effect of Natural Dyes Used for Linen Fabrics on UV - Blocking. Proceedings of International Conference ArchTex 2005 High Technologies in Textiles, Kraków.
- 20 13. www.resil.com/articles/articledevuvprot.htm Development in the Field of UV Protection of Textiles. Dr. Deepti Gupta Department of Textile Technology Indian Institute of Technology.
14. Zimniewska. M. (2001): Linen & Hemp Fabrics as a Natural Way of Sun Protection. Proceedings of the 2nd Global Workshop of the FAO European Cooperative Research Network on Flax and Other Bast Plants, "Bast Plants in the New Millennium", Borovets, Bulgaria.

REIVINDICACIONES

1. Material textil de fibras de celulosa, caracterizado porque contiene nanoligninas, en el que las nanoligninas se aplican sobre los materiales textiles usando una técnica de impregnación con foulard con una disolución de nanoligninas con un agente auxiliar que se compone de una emulsión de silicona, a una temperatura de 18 - 20°C, para una duración de 2 a 5 minutos, en el que tras escurrirse los materiales textiles y volverse a impregnar con foulard durante otros de 8 a 10 pases, en el que tras cada sesión de impregnación con foulard está seguida por secado a una temperatura de 40 - 60°C, en el que el agente auxiliar consiste en una emulsión que contiene elastómero de silicona con una concentración que oscila entre 5 y 25 g/l.
2. Material textil según la reivindicación 1, caracterizado porque la materia prima consiste en fibras de celulosa natural.
3. Material textil según la reivindicación 1, caracterizado porque las nanoligninas aplicadas sobre los materiales textiles proporcionan una barrera que protege frente a la radiación UV.
4. Material textil según la reivindicación 1, caracterizado porque las nanoligninas aplicadas sobre los materiales textiles proporcionan propiedades antibacterianas y antiestáticas.
5. Material textil según la reivindicación 1, caracterizado porque está diseñado para prendas de ropa que protegen frente a la radiación UV, con propiedades antibacterianas y antiestáticas, particularmente para prendas de ropa de verano y ropas de trabajo usadas en entornos de luz solar intensa.
6. Método de aplicación de nanoligninas a materiales textiles de celulosa, caracterizado porque las nanoligninas se aplican sobre los materiales textiles usando una técnica de impregnación con foulard usando nanoligninas con un factor auxiliar que se compone de una emulsión de silicona, a una temperatura de 18 - 20°C, a lo largo de un periodo de 2 a 5 minutos, en el que tras escurrirse los materiales textiles y volverse a impregnar con foulard usando de 8 a 10 pases, en el que tras cada sesión de impregnación con foulard se secan a una temperatura de 40 - 60°C, en el que el agente auxiliar consiste en una emulsión que contiene elastómero de silicona a una concentración de 5 a 25 g/l.
7. Método según la reivindicación 6, caracterizado porque el método usado es la aplicación de nanoligninas sobre fibras de celulosa natural.
8. Uso de nanoligninas aplicadas sobre material textil con una técnica de impregnación con foulard usando una disolución de nanolignina con un agente auxiliar que consiste en una emulsión de silicona a una temperatura de 18 - 20°C, a lo largo de un periodo de 2 a 5 minutos, en el que tras escurrirse los materiales textiles y volverse a impregnar con foulard usando de 8 a 10 pases, en el que tras cada sesión de impregnación con foulard se secan a una temperatura de 40 - 60°C, en la producción de prendas de ropa que protegen frente a la radiación UV, con propiedades antibacterianas y antiestáticas, en el que el agente auxiliar consiste en una emulsión que contiene elastómero de silicona a una concentración de 5 a 25 g/l.
9. Uso según la reivindicación 10, caracterizado porque, los materiales textiles pretenden ser para su uso en prendas de ropa de verano y ropas de trabajo usadas en entornos de luz solar intensa.
10. Uso según la reivindicación 10, caracterizado porque está diseñado para la fabricación de materiales de lignocelulosa que protegen frente a la radiación UV.

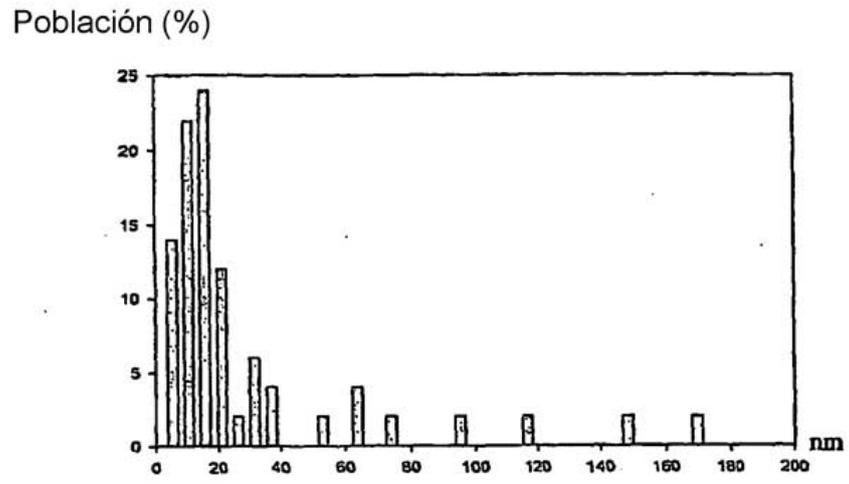


Fig. 1

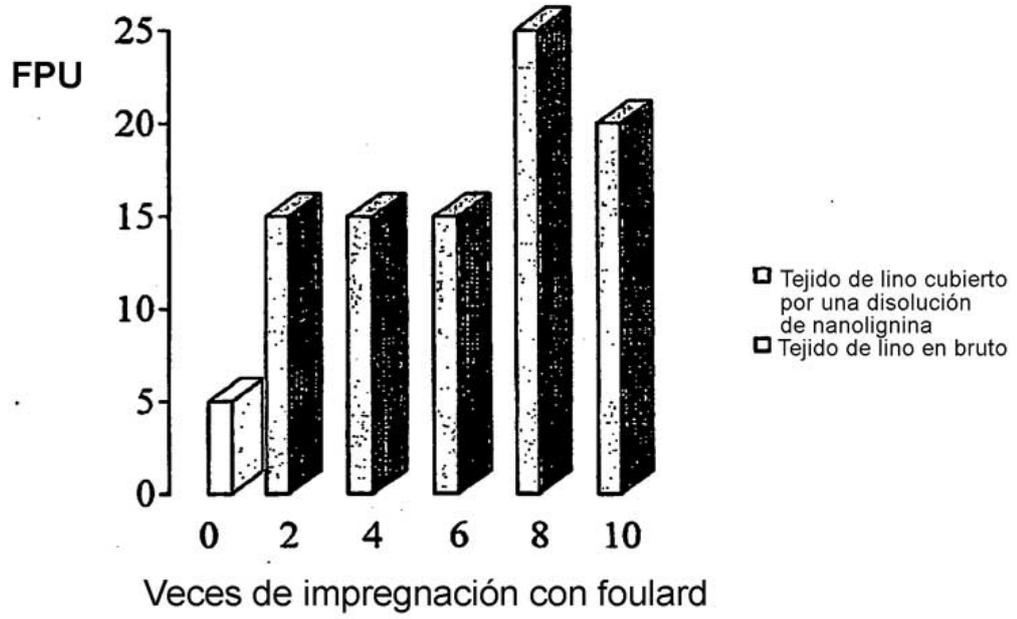


Fig. 2

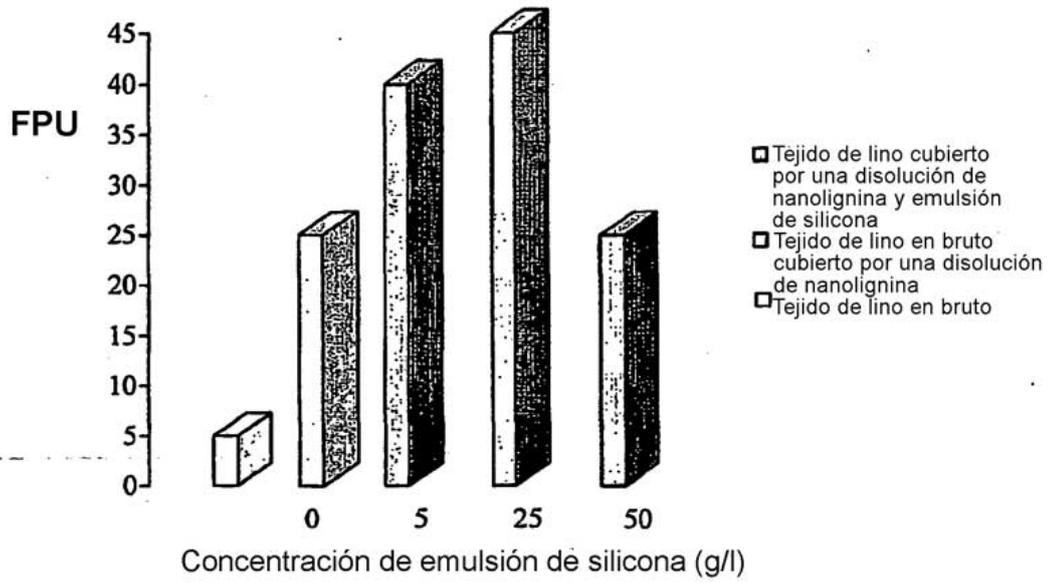


Fig. 3