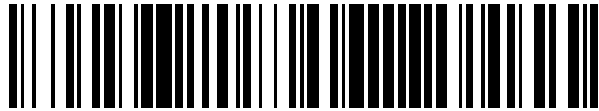


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 467**

51 Int. Cl.:

**A61F 13/02** (2006.01)  
**A61L 15/60** (2006.01)  
**A61L 15/56** (2006.01)  
**A61L 15/58** (2006.01)  
**A61F 13/53** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2010 E 10749606 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2470136**

54 Título: **Material compuesto textil para descontaminar la piel**

30 Prioridad:

**25.08.2009 US 236633 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.05.2015**

73 Titular/es:

**SNS NANO FIBER TECHNOLOGY, LLC (100.0%)  
1505 Corporate Woods Parkway Suite 300  
Uniontown, Ohio 44685, US**

72 Inventor/es:

**LADEMANN, JÜRGEN;  
FRAZIER, LAURA M. y  
KATAPHINAN, WORAPHON**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

**ES 2 535 467 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**

Material compuesto textil para descontaminar la piel

**5 Campo técnico**

La invención se refiere a un material compuesto textil para descontaminar la piel.

**Antecedentes de la invención**

10

Anteriormente, la descontaminación de la piel después del contacto con sustancias peligrosas liberadas por accidentes químicos y de reactores, por ejemplo, se lleva a cabo principalmente mediante lavado exhaustivo usando diferentes detergentes y disolventes. Sin embargo, esta forma de proceder tiene la desventaja de que apenas es posible o no es posible en absoluto extraer las partículas de las sustancias nocivas que ya han penetrado en los

15

foliculos pilosos o en la capa superior de las células de la piel, es decir, los corneocitos superiores de la capa córnea, que constituye un depósito largo plazo para las sustancias aplicadas tópicamente. Además, en el caso de la descontaminación mediante lavado exhaustivo, las sustancias nocivas que se tienen que retirar de la superficie de la piel se frotan parcialmente con los foliculos pilosos y las arrugas de la piel. De este modo, se puede incluso aumentar el efecto largo plazo de las sustancias nocivas en la piel.

20

El documento de Patente DE-A 102005054698 desvela un tejido no tejido de nanofibra acabado con un superabsorbente, usándose el tejido no tejido de nanofibra para la absorción y/o la ralentización de la liberación de diferentes fluidos, en particular de líquidos corporales.

25

Los tejidos no tejidos hechos de fibras textiles que tienen un diámetro de menos de 10  $\mu\text{m}$ , preferentemente menos de 1  $\mu\text{m}$ , se definen como "tejidos no tejidos de nanofibra". Los tejidos no tejidos de nanofibra se conocen, por ejemplo, del documento de Patente de Estados Unidos N° 4.043.331 y del documento de Solicitud de Patente Internacional WO 01/27365. Estos documentos también desvelan métodos para la fabricación de estos tejidos no tejidos, y se incorporan en el presente documento por referencia.

30

El documento de Patente US 2005/0266760 A1 se refiere a un método de formación de redes de tejido no tejido que comprenden materiales formados por partículas. El método de formación de la red de tejido no tejido comprende generalmente las etapas de formar fibras a partir de un proceso de fibrilación por fusión, formar al menos una corriente de fluido que contiene materiales formados por partículas, mezclar dichas fibras con dichos materiales formados por partículas para formar una mezcla de fibra-material formado por partículas, y depositar la mezcla sobre una superficie para formar una red. La red de tejido no tejido tendrá los materiales formados por partículas atrapados en la red. La red de tejido no tejido puede comprender una capa que tiene un número considerable de nanofibras con diámetros de menos de un micrómetro.

35

40

El documento de Patente US 2006/0094320 A1 desvela un material en gradiente que comprende al menos dos tipos de nanofibras distribuidas no uniformemente en el material para formar uno o más gradientes. En una realización, los al menos dos tipos de nanofibras se entrelazan para formar una capa individual de material. En otra realización, los al menos dos tipos de nanofibras se combinan para formar una pluralidad de capas. Las nanofibras pueden ser fibras electrohiladas. El material puede tener un gradiente en las direcciones plana y/o de grosor. Los materiales son útiles para cualquier tipo de indumentaria desechable, toallita, indumentaria de hospital, máscara facial, envoltorio estéril, filtro de aire, filtro de agua, etc., y pueden proporcionar efectos superficiales, tales como efecto de mecha. En una realización, las fibras hidrofóbicas tienen un diámetro lo suficientemente pequeño para crear un efecto de lote.

45

50

El término "superabsorbente" indica materiales poliméricos que pueden absorber agua u otros fluidos hasta mil veces su masa, mediante lo cual se hinchan para formar un gel. Los superabsorbentes y los métodos para su fabricación se conocen generalmente de Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª ed., vol. 35, pp. 73 ff., 2003. El documento de Patente DE-A 102005054698 describe superficialmente superabsorbentes postcurados que tienen una corteza más fuertemente postcurada y un núcleo menos fuertemente postcurado que sirve para absorber fluidos. En comparación con los superabsorbentes que no están postcurados, los superabsorbentes que tienen tal estructura muestran un menor efecto de "bloqueo de gel". Este efecto está causado por la obstrucción de partículas superabsorbentes hinchadas o de partículas superabsorbentes que han comenzado a hincharse, y tiene un impacto negativo en la capacidad de absorción y en la capacidad de retención del superabsorbente.

55

**Sumario de la invención**

60

Un objeto de la presente invención es proporcionar un material para descontaminar la piel, que permite una retirada eficaz de sustancias nocivas de la superficie de la piel incluyendo los foliculos pilosos y la capa superior de células de la piel, sin lavado.

65

De acuerdo con un primer aspecto, la invención se refiere a un material compuesto textil para la descontaminación de la piel, de acuerdo con la reivindicación 1.

En una realización preferente, el material compuesto textil comprende, y preferentemente consiste en, una capa activa que consiste en el tejido no tejido de nanofibra y el superabsorbente. Preferentemente, la capa activa tiene al menos una capa de cobertura que está formada a partir de un tejido no tejido de nanofibra sin superabsorbente, y una capa base que consiste en el tejido no tejido de nanofibra relleno con el superabsorbente.

5 Lo más preferentemente, la capa activa tiene una estructura de sándwich que incluye las capas de cobertura superior e inferior formadas a partir de un tejido no tejido de nanofibra sin superabsorbente, y una capa base que consiste en el tejido no tejido de nanofibra relleno con el superabsorbente, disponiéndose la capa base entre dichas capas de cobertura superior e inferior. Las capas de cobertura ayudan a prevenir que el superabsorbente se difunda fuera de la capa base, y proporcionan una sensación más suave al material compuesto textil.

Para formar la capa activa, el superabsorbente se puede espolvorear sobre el tejido no tejido de nanofibra y mantener mecánicamente en la estructura de nanofibra. Alternativamente, el superabsorbente se puede aplicar a las nanofibras durante el proceso de hilado, o se puede añadir a la solución de polímero antes del hilado.

15 En un aspecto adicional de la invención, un material compuesto textil para la descontaminación de la piel comprende una capa portadora flexible y una capa activa conectada a dicha capa portadora, en el que la capa activa consiste en un tejido no tejido de nanofibra relleno con un superabsorbente para absorber y retener en sustancias nocivas de la piel.

20 De acuerdo con un método para la descontaminación de la piel, el material compuesto textil se aplica a áreas de la piel contaminadas con sustancias nocivas de modo que la capa activa entra en contacto con las partes contaminadas de la piel. La capa portadora se puede usar para el conformado y, debido a su flexibilidad, para la adaptación óptima de la forma del material compuesto a la superficie de la piel.

25 El tejido no tejido de nanofibra contenido en la capa activa y acabado con un superabsorbente es particularmente absorbente debido a la alta capilaridad del tejido no tejido, y absorbe las sustancias nocivas que se tienen que retirar de acuerdo con el gradiente de concentración existente entre la superficie de la piel y el material del tejido no tejido. A continuación, el superabsorbente puede almacenar y retener de forma eficaz las sustancias nocivas. Después de un tiempo de descontaminación apropiado, preferentemente de aproximadamente 30 segundos a 30 minutos, más preferentemente de aproximadamente 1 a 5 minutos, dependiendo de la naturaleza de la sustancia nociva, el material compuesto textil que incluye las sustancias nocivas absorbidas se puede retirar de la piel.

30 Dado que este tipo de descontaminación de la piel se basa únicamente en el efecto absorbente del tejido no tejido de nanofibra acabado con un superabsorbente, se evita el frotamiento de las sustancias nocivas con los folículos pilosos y las arrugas de la piel, y de ese modo se evita que las sustancias nocivas entren además en los folículos pilosos o la capa superior de células de los corneocitos. Por lo tanto, se excluye de forma fiable el riesgo de un efecto a largo plazo de las sustancias nocivas en la piel.

35 De acuerdo con una realización preferente, la capa portadora es una película o una red textil, y está formada preferentemente por polímeros seleccionados entre el grupo que consiste en polipropileno, poliuretano, policaprolactona, nailon, poliimida, alcohol polivinílico, polivinilamina, poliéster incluyendo tereftalato de polietileno, poliacrilonitrilo, óxido de polietileno y los copolímeros de los mismos. Más preferentemente, la capa portadora es hidrofóbica.

40 De acuerdo con la invención, al menos una de la capa portadora y la capa activa se diseñan para estimular la producción de sudor por parte de la piel. Los presentes inventores contemplan que un aumento de la producción de sudor en las partes de la piel cubiertas por la capa activa y/o la capa portadora aumenta adicionalmente el efecto de descontaminación del material compuesto textil. El sudor arrastra las sustancias nocivas que ya hayan penetrado en los folículos pilosos y la capa superior de células de los corneocitos. El sudor, junto con estas sustancias nocivas y las partículas de sustancias nocivas aún presentes en la superficie de la piel, se absorbe a continuación por el superabsorbente del tejido no tejido de nanofibra y se retiene en el mismo.

45 De acuerdo con la invención, al menos una de la capa portadora y la capa activa se diseñan para estimular la producción de sudor por parte de la piel. Los presentes inventores contemplan que un aumento de la producción de sudor en las partes de la piel cubiertas por la capa activa y/o la capa portadora aumenta adicionalmente el efecto de descontaminación del material compuesto textil. El sudor arrastra las sustancias nocivas que ya hayan penetrado en los folículos pilosos y la capa superior de células de los corneocitos. El sudor, junto con estas sustancias nocivas y las partículas de sustancias nocivas aún presentes en la superficie de la piel, se absorbe a continuación por el superabsorbente del tejido no tejido de nanofibra y se retiene en el mismo.

50 En una realización específica, el material compuesto textil de acuerdo con la invención tiene una capa portadora que es impermeable al vapor de agua. La capa portadora que es impermeable al vapor de agua envuelve la capa activa que descansa sobre la superficie de piel contaminada de forma hermética y de ese modo estimula la producción de sudor en el área de la piel contenida. La superficie de la piel no puede liberar el sudor producido en la misma al entorno por evaporación. En su lugar, el sudor, junto con las sustancias nocivas arrastradas, se absorbe por el tejido no tejido de nanofibra y se retiene en el superabsorbente.

55 Preferentemente, la capa portadora se selecciona entre el grupo que consiste en tereftalato de polietileno y polipropileno. Alternativamente, la capa portadora puede incluir un revestimiento y/o una capa intermedia impermeable al vapor de agua.

60 De acuerdo con una realización adicional, al menos una de la capa activa y la capa portadora se configuran para ser permeables a la radiación térmica. A continuación, las áreas de la piel cubiertas por el material compuesto textil se

5 pueden calentar deliberadamente usando radiadores térmicos, por ejemplo, o el calor producido por una reacción química. De ese modo, se obtiene una estimulación rápida y controlada de la producción de sudor en el área de la piel contaminada. La transferencia de calor entre la capa activa y la superficie de la piel puede tener lugar mediante conducción térmica. Es particularmente preferente que tanto la capa portadora como la capa activa sean permeables a la radiación térmica.

10 De acuerdo con otra realización, la capa portadora y/o la capa activa del material compuesto textil se configuran de modo que sean conductoras térmicas. Por ejemplo, es posible insertar fibras metálicas o filamentos metálicos en la capa portadora y/o la capa activa, o proporcionar la capa activa con un revestimiento metálico. Como en la realización descrita anteriormente, las áreas de la piel se pueden calentar deliberadamente usando fuentes térmicas apropiadas tales como, por ejemplo, un elemento calentador eléctrico, y por lo tanto se puede estimular la producción de sudor.

15 En aún otra realización, la capa activa puede contener un agente que estimula la producción de sudor, por ejemplo, mediante la aplicación de un agente que estimula la sudoración sobre la superficie de la capa activa que está orientada hacia la piel. El material compuesto textil actúa de ese modo como un sistema transdérmico, absorbiéndose en primer lugar el agente por parte de la piel y estimulándose la producción de sudor. Al contrario que los sistemas transdérmicos, el agente que estimula la sudoración no requiere un efecto a largo plazo dado que la producción de sudor se ha de restringir localmente y se pretende que se produzca únicamente durante la duración de la descontaminación. El sudor producido en el área de la piel contaminada arrastra consigo las sustancias nocivas y el agente en exceso, que a continuación se absorben por el tejido no tejido de nanofibra y se retienen en el superabsorbente.

20 Algunos agentes productores de sudoración adecuados pueden ser nicotinato de metilo, salicilato de 2-hidroxi-etilo, salicilato de metilo, salicilato de etilo, mentol B.P. o los agentes que contienen derivados de benceno que se desvelan, por ejemplo, en el documento de Patente JP-A 10114649.

25 Las realizaciones descritas anteriormente se pueden combinar entre sí de cualquier forma. La capa portadora puede ser al mismo tiempo impermeable al vapor de agua y conductora térmica o permeable a la radiación térmica, y/o la capa activa puede contener un agente que estimula la producción de sudor. También son concebibles otras combinaciones y se considera que están dentro del alcance de la invención.

30 En una realización preferente, la capa portadora y la capa activa están conformadas integralmente entre sí. Por ejemplo, la capa portadora es un tejido, y las nanofibras de la capa activa se hilan firmemente sobre y con los filamentos del tejido de la capa portadora. En otra realización preferente, la capa portadora y la capa activa están unidas entre sí. De ese modo, las capas se pueden producir por separado de modo que tengan las propiedades deseadas respectivas, y a continuación se unen entre sí mediante una unión química, térmica o física conocida generalmente en la técnica.

35 De acuerdo con una realización preferente, la capa portadora es elástica permitiendo una adaptación óptima del material compuesto textil a la piel. De ese modo, el material compuesto textil se puede adaptar de forma idónea a la forma de la superficie de la piel por contracción y/o expansión.

40 En otra realización, la capa portadora se configura de modo que no sea expandible. Durante la absorción de las sustancias nocivas arrastradas por el sudor, el superabsorbente contenido en la capa activa se hincha y en consecuencia el volumen de la capa activa aumenta. Dado que la capa portadora que está dispuesta sobre la cara de la capa activa que no está orientada hacia la piel no se podría expandir, este aumento de volumen da como resultado que el contacto entre la capa activa y la superficie de la piel se intensifique y que la capa activa descanse con mayor firmeza sobre el área de la piel encerrada. De ese modo, se puede aumentar más la eficacia de la descontaminación.

45 De acuerdo con una realización adicional, se proporciona una capa adhesiva sobre la superficie del material compuesto que está orientada hacia la piel para sujetar el material compuesto textil a la piel. En esta realización, la capa portadora tiene preferentemente una área superficial plana que es mayor que el área superficial plana de la capa activa de modo que la capa portadora superponga la capa activa rodeando de ese modo el borde de la capa activa. La parte del borde de superposición de la capa portadora se proporciona con la capa adhesiva para conectar el material compuesto con la piel.

50 Además, la superficie de la capa activa opuesta a la capa portadora, es decir, la superficie de la cara de la piel, se puede proporcionar con una capa adhesiva. Esto conduce a un contacto incluso mejor de la capa activa con la piel que a su vez conduce a una mejora del efecto de descontaminación.

55 Preferentemente, la capa adhesiva aplicada a la capa activa se diseña para retirar la capa superior de células de los corneocitos de la piel. Cuando se retira el sistema compuesto textil del área de la piel a descontaminar, la capa superior de células de los corneocitos, junto con las partículas de sustancias nocivas que ya hubieran entrado en la misma, se extrae de ese modo de forma no invasiva, y aumenta más la proporción de las sustancias nocivas

retiradas de la piel.

De acuerdo con una realización específica, el material compuesto textil incluye la capa portadora flexible, y una primera y una segunda capas activas, en el que la primera capa activa se proporciona con un revestimiento metálico. El tejido no tejido de nanofibra que constituye la primera capa activa se produce para formar picos y valles. Los valles de la primera capa activa se rellenan con la segunda capa activa. Al menos la segunda capa activa está compuesta por el tejido no tejido de nanofibra relleno con superabsorbente. Preferentemente, tanto la primera como la segunda capas activas incluyen el superabsorbente. La capa adhesiva se proporciona sobre el revestimiento metálico, o en la porción del borde de la capa portadora, como se ha descrito anteriormente.

De acuerdo con una realización adicional, la capa activa contiene además un indicador de color para indicar la producción de sudor. Debido a esta adición, se puede indicar al usuario del material compuesto textil el momento óptimo para retirar el material de la piel. Algunos indicadores de color apropiados para este uso son, por ejemplo: cloruro de cobalto (II), quinizarina en polvo, rojo pentametoxi, amarillo de metilo, fenoltaleína, timoltaleína, p-naftolbenceína, 4-nitrofenol, 3-nitrofenol, o-cresoltaleína, rojo de m-cresol, azul de timol, púrpura de m-cresol, o las mezclas de los mismos, los colores de los cuales cambian si el tejido no tejido de nanofibra ha absorbido una cantidad de sudor que es suficiente para la descontaminación y/o se ha agotado la capacidad del superabsorbente para absorber líquido. El indicador de color se puede combinar con el superabsorbente e incorporar a la capa activa, por ejemplo, mediante la adición del superabsorbente y el indicador de color combinados al fundido o la solución de polímero antes del hilado del tejido no tejido de nanofibra.

Preferentemente, el material compuesto textil de acuerdo con la invención se configura como una tela, una compresa, un vendaje o una tirita, también como un artículo de vestimenta o parte de vestimenta para la aplicación a superficies mayores.

En todas las realizaciones descritas anteriormente, el superabsorbente se selecciona preferentemente entre polímeros de injerto de almidón tales como Waterlock™, superabsorbentes biodegradables, carbono activado, arcilla, óxido de aluminio, resinas de intercambio iónico o poliacrilatos.

Más preferentemente, el superabsorbente es un poliacrilato seleccionado entre (met)acrilato o copolímero de (met)acrilato, en particular poliacrilato sódico, e incluso más preferentemente, el superabsorbente consiste completa o principalmente (por ejemplo, más de un 50 por ciento, más preferentemente más de un 70 por ciento, y lo más preferentemente más de un 90 o un 95 por ciento) de partículas de polímero que tienen un núcleo que se hincha en presencia de agua y una corteza postcurada superficialmente.

En una realización particularmente preferente, las partículas de polímero del superabsorbente son una fracción de cribado que tienen una distribución de tamaño de partícula de  $d_{50} = 55-100 \mu\text{m}$  y  $d_{100} = 100-150 \mu\text{m}$ , y no se trituran después del postcurado superficial de la cáscara, antes de la incorporación del superabsorbente en el tejido no tejido de nanofibra. Por lo tanto, la estructura núcleo/corteza del superabsorbente no se daña mecánicamente y no se observará ningún efecto de bloqueo del gel.

Los tejidos no tejidos de nanofibra útiles en la presente invención se producen preferentemente mediante hilado por fusión, electrohilado, o hilado por inyección de gas (NGJ) de los polímeros adecuados. También se contempla que parte de las nanofibras del tejido no tejido se puedan reemplazar por microfibras. Los materiales para producir los tejidos no tejidos de nanofibra incluyen polímeros termoplásticos seleccionados entre el grupo de poliuretano, poliamidas, poliésteres, poliacrilonitrilo, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, óxido de polietileno, acetato de celulosa, poli(etilimina), poli(caprolactona) y poli(2-hidroximetacrilato), así como las mezclas de los mismos. El poliuretano es particularmente preferente.

El superabsorbente se puede espolvorear sobre una lámina del tejido no tejido de nanofibra e integrar mecánicamente en la estructura de nanofibra. Este proceso se puede repetir hasta que se consigue el nivel de relleno deseado de superabsorbente. Más preferentemente, el superabsorbente se aplica a las nanofibras durante el proceso de hilado cuando la fibra se seca y solidifica. Lo más preferentemente, el superabsorbente se dispersa homogéneamente en una solución de polímero que a continuación se somete a hilado en un tejido no tejido de nanofibra que incluye el superabsorbente embebido en la estructura de la fibra del tejido no tejido.

A la vista del uso destinado del material compuesto textil para descontaminar la piel, el tejido no tejido de nanofibra tiene preferentemente al menos una de las siguientes propiedades físicas:

- a) un diámetro de fibra entre  $0,001 \mu\text{m}$  y  $10 \mu\text{m}$ , preferentemente entre  $0,1 \mu\text{m}$  y  $1,5 \mu\text{m}$ , lo más preferentemente entre  $0,3$  y  $0,9 \mu\text{m}$ ;
- b) un tamaño medio de poro entre  $0,01 \mu\text{m}$  y  $500 \mu\text{m}$ , preferentemente menos de  $250 \mu\text{m}$ , más preferentemente menos de  $100 \mu\text{m}$ ;
- c) una porosidad, que es el porcentaje del volumen total del tejido no tejido que es espacio libre, entre un 40 % y

un 90 %, preferentemente entre un 70 % y un 90 %;

d) un grosor de la capa activa entre 0,1 mm y 2 mm;

5 e) una densidad entre 0,8 y 1,5 g/cm<sup>3</sup>;

f) una masa por unidad de área entre 50 y 500 g/m<sup>2</sup>, preferentemente entre 50 y 400 g/m<sup>2</sup>, más preferentemente entre 150 y 250 g/m<sup>2</sup>;

10 g) una fuerza de ruptura y elongación (método de tira), de acuerdo con el ensayo convencional EDANA WSP 110.4 (05), de 1,5 - 2 MPa y de un 485 a un 500 %;

15 h) una capacidad de absorción (tb) en solución salina (NaCl al 0,9 % en agua, 30 min), según se mide en el ensayo de bolsa de té de acuerdo con el ensayo convencional EDANA WSP 240.2 (05), entre aproximadamente 8 g/g y 10 g/g;

i) una capacidad de retención (CRC) para solución salina (NaCl al 0,9 % en agua, 30 min), según se mide de acuerdo con el ensayo convencional EDANA WSP 241.2 (05), entre aproximadamente 6 g/g y 8 g/g.

20 Además, la capa activa compuesta por el tejido no tejido de nanofibra relleno con el superabsorbente tiene preferentemente al menos una de las siguientes propiedades:

25 j) un nivel de relleno de superabsorbente (SAP), que se calcula como el peso en peso de material seco, de aproximadamente un 10 a un 80 por ciento, preferentemente de aproximadamente un 40 a un 80 por ciento, y lo más preferentemente de aproximadamente un 50 a un 70 por ciento;

30 k) una capacidad de absorción (tb) en solución salina (NaCl al 0,9 % en agua, 30 min), según se mide en el ensayo de bolsa de té de acuerdo con el ensayo convencional EDANA WSP 240.2 (05) entre 20 g/g y 50 g/g, preferentemente entre 25 g/g y 31 g/g, con un nivel de relleno de SAP de un 50 %, y entre aproximadamente 38 g/g y 45 g/g con un nivel de relleno de SAP de un 75 %;

35 l) una capacidad de retención (CRC) para solución salina (NaCl al 0,9 % en agua, 30 min), según se mide en el ensayo de centrifuga de acuerdo con el ensayo convencional EDANA WSP 241.2 (05), entre 14 g/g y 40 g/g, preferentemente entre 20 g/g y 35 g/g para niveles de relleno de SAP entre un 50 % y un 75 %; y

m) un ángulo de contacto según se mide a 22 °C y 55 % de humedad relativa (Fibro DAT™ de Rycobel, Bélgica) entre 110° y 125°.

#### 40 Breve descripción de las figuras

La invención se explica a continuación por referencia a las figuras adjuntas. En las figuras:

45 - la Figura 1 muestra una sección transversal esquemática de una primera realización del material compuesto textil de acuerdo con la invención;

- la Figura 2 muestra una sección transversal esquemática de una segunda realización de la invención, y

50 - la Figura 3 muestra una ilustración esquemática de la superficie inferior de una realización adicional de la invención.

- La Figura 4 muestra una sección transversal esquemática de una realización adicional de la invención.

- La Figura 5 muestra una vista inferior de la realización de la Figura 4.

55 - La Figura 6 muestra el perfil de penetración de una sustancia modelo en la piel obtenido mediante eliminación de cinta.

- La Figura 7 muestra la distribución de la sustancia modelo en la capa córnea después de lavado.

60 - La Figura 8 muestra la distribución de la sustancia modelo en la capa córnea después de descontaminación con un material compuesto textil compuesto por tejido no tejido de nanofibra relleno con superabsorbente.

- La Figura 9 muestra una imagen de microscopio láser de barrido (LSM) de la distribución de un colorante fluorescente sobre la piel después de aplicación y penetración.

65

- La Figura 10 muestra una imagen de LSM de la distribución de colorante fluorescente después de lavado.
- La Figura 11 muestra una imagen de LSM de la distribución de colorante fluorescente después de descontaminación con el material compuesto textil.
- La Figura 12 es un diagrama de flujo que ilustra el método de descontaminación de la piel humana de sustancias nocivas de acuerdo con los principios de la presente invención.
- La Figura 13 es un diagrama de flujo que ilustra etapas adicionales en el método de descontaminación de la piel humana de sustancias nocivas de acuerdo con los principios de la presente invención.

### Descripción detallada de realizaciones preferentes

A continuación se describe la innovación por referencia a las figuras, en las que los numerales de referencia similares se usan para referirse a elementos similares. En la siguiente descripción, con fines de explicación, se exponen numerosos detalles específicos con el fin de proporcionar una comprensión profunda de la misma. Sin embargo, puede ser evidente que la innovación se puede poner en práctica sin estos detalles específicos. En otros casos, se muestran estructuras y dispositivos bien conocidos en forma de diagrama de bloques con el fin de facilitar una descripción de los mismos.

Por lo general, la descontaminación de la piel después del contacto con sustancias nocivas mediante lavado exhaustivo usando diferentes detergentes y disolventes no extrae las partículas de las sustancias nocivas que ya han penetrado en los folículos pilosos o en la capa superior de células de la piel, es decir, los corneocitos superiores de la capa córnea, que constituyen un depósito a largo plazo para sustancias aplicadas tópicamente. Habitualmente, los folículos pilosos actúan como depósito a largo plazo para sustancias aplicadas tópicamente proporcionando unos tiempos de almacenamiento considerablemente aumentados en comparación con la capa córnea. Además, los folículos pilosos contienen o están rodeados por varias estructuras diana importantes, tales como capilares sanguíneos, y células madre y dendríticas. Aquí, las sustancias perjudiciales pueden exhibir una elevada actividad destructiva. Además, en caso de descontaminación, las sustancias nocivas que no se han retirado de la superficie de la piel se frotan parcialmente en los folículos pilosos y las arrugas de la piel mediante el lavado exhaustivo. De este modo, el efecto a largo plazo de las sustancias nocivas en la piel puede incluso aumentar. Por lo tanto, un material para descontaminar la piel que permita la retirada eficaz de sustancias nocivas de la superficie de la piel no debe utilizar el lavado.

Por lo tanto, el material compuesto textil absorbente desvelado no utiliza el lavado para descontaminar la piel. El material compuesto textil comprende una capa portadora y una capa activa conectada a la capa portadora. La capa activa comprende, y preferentemente consiste en, un tejido no tejido de nanofibra relleno con un superabsorbente para absorber y retener sustancias nocivas de la piel. La ventaja de la descontaminación con los materiales compuestos textiles absorbentes es que se puede llevar a cabo inmediatamente sin la utilización de agua, que no siempre está disponible en el momento requerido. Los métodos eficaces para la descontaminación de la piel pueden ser importantes no solo en el caso de accidentes industriales o de investigación, sino también en lo relacionado con ataques terroristas.

Por referencia a las figuras, la Figura 1 ilustra un material compuesto textil absorbente 12. El material compuesto textil absorbente 12 comprende una capa portadora 10, una capa activa 20, una capa adhesiva 30 y una capa protectora 40. La capa portadora 10 puede ser una película o una red textil, y está formada preferentemente por polímeros seleccionados entre el grupo que comprende polipropileno, poliuretano, policaprolactona, nailon, poliimida, alcohol polivinílico, polivinilamina, poliéster incluyendo tereftalato de polietileno, poliacrilonitrilo, óxido de polietileno y los copolímeros de los mismos.

Más preferentemente, la capa portadora 10 es hidrofóbica y formada por un material impermeable al vapor de agua, preferentemente tereftalato de polietileno (PET) o polipropileno.

La capa portadora 10 que es preferentemente impermeable al vapor de agua envuelve de forma hermética la capa activa 20 que descansa sobre la superficie de la piel contaminada y de ese modo estimula la producción de sudor en el área de la piel encerrada. La superficie de la piel no puede liberar el sudor producido en la misma al ambiente por evaporación. En su lugar, el sudor, junto con las sustancias nocivas arrastradas, se absorbe por un tejido no tejido de nanofibra y se retiene en un superabsorbente. Alternativamente, la capa portadora 10 puede incluir un revestimiento y/o una capa intermedia impermeable al vapor de agua.

Además, al menos una de la capa portadora 10 o la capa activa 20 se pueden configurar de modo que sean permeables a la radiación térmica y/o conductoras térmicas. Las áreas de la piel que están cubiertas por el material compuesto textil 12 se pueden calentar deliberadamente a continuación usando radiadores térmicos, por ejemplo, o el calor producido por una reacción química. De ese modo, se obtiene una estimulación rápida y controlada de la producción de sudor en el área de la piel contaminada. La transferencia de calor entre la capa portadora 10 y la superficie de la piel puede tener lugar mediante conducción térmica. Es preferente que tanto la capa portadora 10

como la capa activa 20 sean permeables a la radiación térmica.

Además, al menos una de la capa portadora 10 o la capa activa 20 del material compuesto textil 12 se puede configurar para ser conductora térmica. Por ejemplo, es posible insertar fibras metálicas o filamentos metálicos en la capa portadora 10 y/o la capa activa 20, o proporcionar la capa activa 20 con un revestimiento metálico. Como en la realización descrita anteriormente, las áreas de la piel se pueden calentar deliberadamente usando fuentes de calentamiento apropiadas tales como, por ejemplo, un elemento calentador eléctrico, y por lo tanto se puede estimular la producción de sudor.

La capa activa 20 también puede comprender un indicador de color para indicar la producción de sudor. Debido a esta adición, se puede indicar al usuario del material compuesto textil 12 el momento óptimo para retirar el material de la piel. Algunos indicadores de color apropiados para este uso son, por ejemplo: cloruro de cobalto (II), quinizarina en polvo, rojo pentametoxi, amarillo de metilo, fenoltaleína, timoltaleína, p-naftolbenceína, 4-nitrofenol, 3-nitrofenol, o-cresoltaleína, rojo de m-cresol, azul de timol, púrpura de m-cresol, o las mezclas de los mismos, los colores de los cuales cambian si el tejido no tejido de nanofibra ha absorbido una cantidad de sudor que es suficiente para la descontaminación y/o se ha agotado la capacidad del superabsorbente para absorber líquido.

El indicador de color se puede combinar con el superabsorbente e incorporar a la capa activa 20, por ejemplo mediante la adición del superabsorbente y el indicador de color combinados al fundido o la solución de polímero antes del hilado del tejido no tejido de nanofibra.

Las realizaciones descritas anteriormente se pueden combinar entre sí de cualquier forma. La capa portadora 10 puede ser al mismo tiempo impermeable al vapor de agua y conductora térmica o permeable a la radiación térmica, y/o la capa activa 20 puede contener una gente que estimula la producción de sudor. También son concebibles otras combinaciones y se considera que están dentro del alcance de la invención.

En una realización preferente, la capa portadora 10 y la capa activa 20 están conformadas integralmente entre sí. Por ejemplo, la capa portadora 10 es un tejido tejido, y las nanofibras de la capa activa 20 se puede hilar firmemente sobre y con los filamentos del tejido tejido de la capa portadora 10.

En otra realización preferente, la capa portadora 10 y la capa activa 20 están unidas entre sí. De ese modo, las capas se pueden producir por separado de modo que tengan las propiedades deseadas respectivas, y a continuación se unen entre sí mediante una unión química, térmica o física que se conoce generalmente en la técnica.

Además, en una realización preferente, la capa portadora 10 es elástica, permitiendo una adaptación óptima del material compuesto textil 12 a la piel. Si la capa portadora 10 es elástica, entonces el material compuesto textil 12 se puede adaptar a la forma de la superficie de la piel por contracción y/o expansión.

En otra realización, la capa portadora 10 se configura para no ser expandible. Durante la absorción de las sustancias nocivas arrastradas por el sudor, el superabsorbente contenido en la capa activa 20 se hincha y en consecuencia el volumen de la capa activa 20 aumenta. Dado que la capa portadora 10 que está dispuesta sobre la cara de la capa activa 20 que no está orientada hacia la piel no se podría expandir, este aumento de volumen da como resultado que el contacto entre la capa activa 20 y la superficie de la piel se intensifique y que la capa activa 20 descansa con mayor firmeza sobre el área de la piel encerrada y, de ese modo, se puede aumentar más la eficacia de la descontaminación.

La capa activa 20 del material compuesto textil adsorbente 12 comprende, y preferentemente consiste en, un tejido no tejido de nanofibra acabado con un superabsorbente. Preferentemente, el superabsorbente comprende completa o principalmente partículas de polímero que tienen una estructura piel-núcleo, que es un núcleo que se hincha en presencia de agua y una cáscara postcurada superficialmente, y de ese modo tienen un bajo efecto de "bloqueo de gel".

Las partículas de polímero son preferentemente una fracción de cribado de tales partículas de polímero que no se han triturado después del postcurado superficial de la cáscara, antes de la incorporación en la capa activa 20.

Las partículas de polímero tienen preferentemente una distribución de tamaño de partícula de  $d_{50} = 55-100 \mu\text{m}$  y  $d_{100} = 100-150 \mu\text{m}$  y comprenden (met)acrilato o copolímero de (met)acrilato, en particular poliácrlato sódico. Es decir, preferentemente un 50 % de las partículas tienen un tamaño de partícula máximo de 55-100  $\mu\text{m}$ , y un 100 % de las partículas tienen un tamaño de partícula máximo de 100-150  $\mu\text{m}$ .

Además, el superabsorbente se puede seleccionar entre polímeros de injerto de almidón tales como Waterlock™, superabsorbentes biodegradables, carbono activado, arcilla, óxido de aluminio, resinas de intercambio iónico o poliácrlatos.



El tejido no tejido de nanofibra de la capa activa 20 acabado con el superabsorbente está formado por fibras superfinas o filamentos superfinos que tienen un diámetro de menos de 10 µm, preferentemente menos de 1 µm, más preferentemente entre 0,3 µm y 0,9 µm, y lo más preferentemente está comprendido por nanofibras hiladas electrostáticamente.

5 El tejido no tejido de nanofibra comprende preferentemente fibras o filamentos formados a partir de un polímero termoplástico, hidrofílico o hidrofiliado. Lo más preferentemente, el tejido no tejido de nanofibra está formado a partir de poliuretano.

10 Los tejidos no tejidos de nanofibra se pueden producir mediante hilado por fusión, electrohilado, o hilado por inyección de gas (NGJ) de los polímeros adecuados. También se contempla que parte de las nanofibras del tejido no tejido se puedan reemplazar por microfibras.

15 Los materiales para producir los tejidos no tejidos de nanofibra comprenden polímeros termoplásticos seleccionados entre el grupo que comprende poliuretano, poliamidas, poliésteres, poliacrilonitrilo, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, óxido de polietileno, acetato de celulosa, poli(etilenimina), poli(caprolactona) y poli(2-hidroximetacrilato), así como las mezclas de los mismos. El poliuretano es particularmente preferente.

20 Para formar la capa activa 20, el superabsorbente se puede espolvorear sobre una lámina del tejido no tejido de nanofibra hilado electrostáticamente e integrar mecánicamente en la estructura de nanofibra.

Lo más preferentemente, el superabsorbente se dispersa homogéneamente en una solución de polímero que a continuación se somete a hilado electrostático en un tejido no tejido de nanofibra que incluye el superabsorbente embebido en la estructura de la fibra del tejido no tejido.

25 El tejido no tejido de nanofibra contenido en la capa activa 20 y acabado con un superabsorbente es particularmente absorbente debido a la alta capilaridad del tejido no tejido, y absorbe las sustancias nocivas que se tienen que retirar de acuerdo con el gradiente de concentración existente entre la superficie de la piel y el material del tejido no tejido. A continuación, el superabsorbente puede almacenar y retener de forma eficaz las sustancias nocivas. Después de un tiempo de descontaminación apropiado, preferentemente de aproximadamente 30 segundos a 30 minutos, más preferentemente de aproximadamente 1 a 5 minutos, dependiendo de la naturaleza de la sustancia nociva, el material compuesto textil 12 que incluye las sustancias nocivas absorbidas se puede retirar de nuevo de la piel.

30 Dado que este tipo de descontaminación de la piel se basa únicamente en el efecto absorbente del tejido no tejido de nanofibra acabado con un superabsorbente, se evita el frotamiento de las sustancias nocivas en los folículos pilosos y las arrugas de la piel, y de ese modo se evita que las sustancias nocivas entren además en los folículos pilosos o la capa superior de células de los corneocitos. Por lo tanto, se excluye de forma fiable el riesgo de un efecto a largo plazo de las sustancias nocivas en la piel.

35 Además, se proporciona la capa adhesiva 30 sobre la superficie del material compuesto 12 que está orientada hacia la piel para conectar el material compuesto 12 con la piel y comprende preferentemente un adhesivo agradable para la piel, de forma particularmente preferente un adhesivo de acrilato. La adición de la capa adhesiva 30 conduce a un contacto incluso mejor de la capa activa 20 con la piel que a su vez conduce a una mejora del efecto de descontaminación.

45 La capa protectora 40 es opcional y se retira antes de aplicar el sistema compuesto textil 12 a la piel.

Además, el material compuesto textil 12 se puede configurar como una tela, una compresa, un vendaje o una tirita, y también como un artículo de vestimenta o parte de vestimenta para la aplicación a superficies mayores.

50 A la vista del uso destinado del material compuesto textil para descontaminar la piel, el tejido no tejido de nanofibra tiene preferentemente al menos una de las siguientes propiedades físicas:

55 a) un diámetro de fibra entre 0,001 µm y 10 µm, preferentemente entre 0,1 µm y 1,5 µm, lo más preferentemente entre 0,3 y 0,9 µm;

b) un tamaño medio de poro entre 0,01 µm y 500 µm, preferentemente menos de 250 µm, más preferentemente menos de 100 µm;

60 c) una porosidad, que es el porcentaje del volumen total del tejido no tejido que es espacio libre, entre un 40 % y un 90 %, preferentemente entre un 70 % y un 90 %;

d) un grosor de la capa activa entre 0,1 mm y 2 mm;

65 e) una densidad entre 0,8 y 1,5 g/cm<sup>3</sup>;

f) una masa por unidad de área entre 50 y 500 g/m<sup>2</sup>, preferentemente entre 50 y 400 g/m<sup>2</sup>, más preferentemente entre 150 y 250 g/m<sup>2</sup>;

5 g) una fuerza de ruptura y elongación (método de tira), de acuerdo con el ensayo convencional EDANA WSP 110.4 (05), de 1,5 - 2 MPa y de un 485 a un 500 %;

10 h) una capacidad de absorción (tb) en solución salina (NaCl al 0,9 % en agua, 30 min), según se mide en el ensayo de bolsa de té de acuerdo con el ensayo convencional EDANA WSP 240.2 (05), entre aproximadamente 8 g/g y 10 g/g;

i) una capacidad de retención (CRC) para solución salina (NaCl al 0,9 % en agua, 30 min), según se mide de acuerdo con el ensayo convencional EDANA WSP 241.2 (05), entre aproximadamente 6 g/g y 8 g/g.

15 Además, la capa activa compuesta por el tejido no tejido de nanofibra relleno con el superabsorbente tiene preferentemente al menos una de las siguientes propiedades:

20 j) un nivel de relleno de superabsorbente (SAP), que se calcula como el peso en peso de material seco, de aproximadamente un 10 a un 80 %, preferentemente de aproximadamente un 40 a un 80 %, y lo más preferentemente de aproximadamente un 50 a un 70 %;

25 k) una capacidad de absorción (tb) en solución salina (NaCl al 0,9 % en agua, 30 min), según se mide en el ensayo de bolsa de té de acuerdo con el ensayo convencional EDANA WSP 240.2 (05) entre 20 g/g y 50 g/g, preferentemente entre 25 g/g y 31 g/g, con un nivel de relleno de SAP de un 50 %, y entre aproximadamente 38 g/g y 45 g/g con un nivel de relleno de SAP de un 75 %;

l) una capacidad de retención (CRC) para solución salina (NaCl al 0,9 % en agua, 30 min), según se mide en el ensayo de centrifuga de acuerdo con el ensayo convencional EDANA WSP 241.2 (05), entre 14 g/g y 40 g/g, preferentemente entre 20 g/g y 35 g/g para niveles de relleno de SAP entre un 50 % y un 75 %; y

30 m) un ángulo de contacto según se mide a 22 °C y 55 % de humedad relativa (Fibro DAT™ de Rycobel, Bélgica) entre 110° y 125°.

35 De acuerdo con la realización mostrada en la Figura 2, se proporciona una capa de barrera 14 impermeable al vapor de agua además de las capas ya ilustradas en la Figura 1. Se pretende que la capa de barrera 14 ocluya el área de la piel contaminada y estimule la producción de sudor. En la realización de la Figura 2, la capa de barrera 14 se forma a partir de un material impermeable al vapor de agua, preferentemente polipropileno o PET. Para una estimulación adicional de la producción de sudor, la capa de barrera 14 y la capa portadora 10 se pueden configurar de modo que sean permeables a la radiación térmica o sean conductoras térmicas.

40 El aumento de la producción de sudor de las partes de la piel recubiertas por la capa de barrera 14 o la capa portadora 10 aumenta el efecto de descontaminación del material compuesto textil 12. El sudor arrastra las sustancias nocivas que ya han penetrado en los folículos pilosos y la capa superior de células de los corneocitos. El sudor, junto con estas sustancias nocivas y las partículas de sustancias nocivas aún presentes sobre la superficie de la piel, se absorben a continuación por el superabsorbente del tejido no tejido de nanofibra y se retienen en el mismo.

50 Al menos una de la capa de barrera 14 y la capa portadora 10 se configuran para ser permeables a la radiación térmica. Las áreas de la piel implicadas que están cubiertas por el material compuesto textil 12 se pueden calentar deliberadamente a continuación usando radiadores térmicos, por ejemplo, o el calor producido por una reacción química. De ese modo, se obtiene una estimulación rápida y controlada de la producción de sudor en el área de la piel contaminada. La transferencia de calor entre la capa de barrera 14 y la superficie de la piel puede tener lugar mediante conducción térmica. Es preferente que tanto la capa de barrera 14 como la capa portadora 10 sean permeables a la radiación térmica.

55 Además, la capa portadora 10 y/o la capa de barrera 14 del material compuesto textil 12 se pueden configurar para ser conductoras térmicas. Por ejemplo, es posible insertar fibras metálicas o filamentos metálicos en la capa portadora 10 y/o la capa de barrera 14, o proporcionar la capa de barrera 14 con un revestimiento metálico. Como en la realización descrita anteriormente, las áreas de la piel contaminadas se pueden calentar deliberadamente usando fuentes de calentamiento apropiadas tales como, por ejemplo, un elemento calentador eléctrico, y por lo tanto se puede estimular la producción de sudor.

65 En algún otro realización, la capa de barrera 14 puede contener un agente que estimula la producción de sudor, por ejemplo mediante la aplicación de un agente que estimula la sudoración sobre la superficie de la capa de barrera 14 que está orientada hacia la piel. El material compuesto textil 12 actúa de ese modo como un sistema transdérmico, absorbiéndose en primer lugar el agente por parte de la piel y estimulándose la producción de sudor. Al contrario que los sistemas transdérmicos, el agente que estimula la sudoración no requiere un efecto a largo plazo dado que la

producción de sudor se ha de restringir localmente y se pretende que se produzca únicamente durante la duración de la descontaminación. El sudor producido en el área de la piel contaminada arrastra consigo las sustancias nocivas y el agente en exceso, que a continuación se absorben por el tejido no tejido de nanofibra y se retienen en el superabsorbente.

5 Algunos agentes productores de sudoración adecuados pueden ser nicotinato de metilo, salicilato de 2-hidroxietilo, salicilato de metilo, salicilato de etilo, mentol B.P. o los agentes que contienen derivados de benceno que se desvelan, por ejemplo, en el documento de Patente JP-A 10114649.

10 La capa activa 20 también puede comprender un indicador de color para indicar la producción de sudor. Debido a esta adición, se puede indicar al usuario del material compuesto textil 12 el momento óptimo para retirar el material de la piel. Algunos indicadores de color apropiados para este uso son, por ejemplo: cloruro de cobalto (II), quinizarina en polvo, rojo pentametoxi, amarillo de metilo, fenoltaleína, timoltaleína, p-naftolbenceína, 4-nitrofenol, 3-nitrofenol, o-cresoltaleína, rojo de m-cresol, azul de timol, púrpura de m-cresol, o las mezclas de los mismos, los  
15 colores de los cuales cambian si el tejido no tejido de nanofibra ha absorbido una cantidad de sudor que es suficiente para la descontaminación y/o se ha agotado la capacidad del superabsorbente para absorber líquido.

El indicador de color se puede combinar con el superabsorbente e incorporar a la capa activa 20, por ejemplo mediante la adición del superabsorbente y el indicador de color combinados al fundido o la solución de polímero  
20 antes del hilado del tejido no tejido de nanofibra.

Las realizaciones descritas anteriormente se pueden combinar entre sí de cualquier forma. La capa portadora 10 puede ser al mismo tiempo impermeable al vapor de agua y conductora térmica o permeable a la radiación térmica, y/o la capa de barrera 14 puede contener una gente que estimula la producción de sudor. También son concebibles  
25 otras combinaciones y se considera que están dentro del alcance de la invención.

Por referencia a la realización mostrada en la Figura 3, el material compuesto textil 12 tiene una capa portadora 10 que tiene una área superficial plana que es mayor que el área superficial plana de la capa activa 20 de modo que la  
30 capa portadora 10 superpone y rodea el borde de la capa activa 20. La parte del borde de superposición de la capa portadora 10 se proporciona con una capa adhesiva 30. La capa adhesiva 30 se proporciona sobre la superficie del material compuesto 12 que está orientado hacia la piel para sujetar el material compuesto textil 12 a la piel. Esto conduce a un contacto incluso mejor de la capa activa 20 con la piel que a su vez conduce a una mejora del efecto de descontaminación.

35 Además, la capa adhesiva 30 aplicada a la capa activa 20 se puede diseñar para retirar la capa superior de células de los corneocitos de la piel. Cuando se retira el sistema compuesto textil 12 del área de la piel a descontaminar, la capa superior de células de los corneocitos, junto con las partículas de sustancias nocivas que ya hubieran entrado en la misma, se extrae de ese modo de forma no invasiva, y aumenta la proporción de las sustancias nocivas retiradas. En la realización mostrada, la forma del material compuesto textil se selecciona aleatoriamente y se puede  
40 configurar, por supuesto, de cualquier modo.

Se muestra una realización adicional por referencia a las Figuras 4 y 5. En esta realización, el material textil compuesto 22 comprende la capa portadora flexible 10, y una primera y segunda capas activas 20, 20', en el que la primera capa activa 20 se proporciona con un revestimiento metálico 50. El tejido no tejido de nanofibra que  
45 constituye la primera capa activa 20 se produce para formar picos y valles. Los valles de la primera capa activa 20 se rellenan con la segunda capa activa 20'. Al menos la segunda capa activa 20' está comprendida por el tejido no tejido de nanofibra relleno con superabsorbente. Preferentemente, tanto la primera como la segunda capas activas 20, 20', incluyen el superabsorbente. La capa adhesiva 30 se proporciona sobre el revestimiento metálico 50 (como se muestra en la Figura 4), o en la parte del borde de la capa portadora 10 que superpone el borde de las capas  
50 activas 20, 20' (como se muestra en la Figura 5).

El método para formar los picos y los valles comprende manipular las fibras durante el proceso de hilado con vacío o con rejillas. Los picos y los valles se crean para permitir que tanto el componente de absorción 20' como el componente conductor de calor 50 estén en contacto directo con la piel. El beneficio es que el revestimiento metálico  
55 50, que actúa como componente conductor de calor, necesita estar en contacto directo con la piel para ser conductor. Sin embargo, si la superficie completa está revestida, entonces la piel no tiene contacto directo con la capa de absorción, y de ese modo no poseerá una absorción óptima de contaminantes. Al crear los picos y los valles, tanto la capa de absorción 20' como la capa conductora 50 están en contacto directo con la piel.

60 A continuación se muestra una descripción de los ensayos llevados a cabo en voluntarios para mostrar la capacidad del material compuesto textil de la invención para descontaminar de forma eficaz la piel humana.

Materiales y métodos de ensayo

A) Material compuesto textil

5 El material compuesto textil absorbente usado en estos ensayos tenía una capa activa compuesta por un tejido no tejido de nanofibra basado en poliuretano termoplástico relleno con LUQUASORB™ (BASF SE, Ludwigshafen, Alemania) que tenía una estructura piel-núcleo y una distribución de tamaño de partícula de  $d_{50} = 55-100 \mu\text{m}$  y  $d_{100} = 100-150 \mu\text{m}$ . Los demás parámetros del tejido no tejido y del material compuesto son los que siguen a continuación:

- 10 a) un diámetro de fibra entre 300 nm y 1  $\mu\text{m}$ ;
- b) un tamaño de poro entre 0,01  $\mu\text{m}$  y 500  $\mu\text{m}$ ;
- 15 c) una porosidad que es el porcentaje del volumen total de los tejidos no tejidos, que es espacio libre, de aproximadamente un 80 %;
- d) un grosor de la capa activa de aproximadamente 0,5 mm;
- 20 e) una masa por unidad de área de aproximadamente 230  $\text{g}/\text{m}^2$ .

Además, la capa activa compuesta por el tejido no tejido de nanofibra relleno con el superabsorbente tenía preferentemente las siguientes propiedades:

- 25 f) un nivel de relleno de superabsorbente que se calcula como el peso en peso de material seco, de aproximadamente un 50 %;
- 30 g) una capacidad de absorción (tb) medida en el ensayo de la bolsa de té de acuerdo con el ensayo convencional EDANA WSP 240.2 (05) de aproximadamente 28 g/g (solución salina, NaCl al 0,9 % en agua, 30 min);
- h) una capacidad de retención (CRC) medida en el ensayo de centrifuga de acuerdo con el ensayo convencional EDANA WSP 241.2 (05), de aproximadamente 24 g/g; y
- 35 i) un ángulo de contacto según se mide a 22 °C y 55 % de humedad relativa (Fibro DAT™ de Rycobel, Bélgica) de aproximadamente 121°.

B) Formulación modelo y tratamiento de la piel

40 Se aplicó un protector solar resistente al agua que contenía un 3 % de la sustancia de filtro UV metoxicinamato de octilo sobre la piel del antebrazo flexor de 10 voluntarios sanos. El protector solar se eligió como formulación modelo debido a que se adhiere fuertemente a la superficie de la piel después de su aplicación. Se aplicaron 2  $\text{mg}/\text{cm}^2$  del protector solar sobre áreas seleccionadas de la piel con un tamaño de 4 x 5  $\text{cm}^2$  para cada área. Las áreas de aplicación se rodearon con una barrera de silicona para evitar la extensión de la formulación sobre la superficie de la piel. Después de un tiempo de penetración de 10 minutos, se analizó la penetración de la formulación en la piel mediante el método de eliminación de cinta que se describe posteriormente.

Para los fines de detección por microscopio láser de barrido (LSM), se añadió a la formulación un 0,1 % del colorante fluorescente fluoresceína.

50 C) Descontaminación

La descontaminación se llevó a cabo sobre un área de la piel por lavado durante 30 segundos en agua corriente con jabón.

55 Se usó una segunda área de piel como control sin descontaminación.

Todas las demás áreas de piel se descontaminado con el material compuesto textil absorbente que se presionó sobre la piel durante 1 minuto, sin aplicar un procedimiento de lavado o masaje, y finalmente se retiró.

60 D) Eliminación de cinta

65 El ensayo de eliminación de cinta se basa en la aplicación y retirada sucesivas de películas adhesivas (Tesa Film, Beiersdorf, Hamburg) de la piel. Las tiras de cinta retiradas contienen aproximadamente una capa de células de corneocitos y la parte correspondiente de la sustancia aplicada tópicamente localizada dentro de esta capa de células. La cantidad de capa córnea retirada con una tira de cinta individual se determina espectroscópicamente por

determinación de la pseudoabsorción a 430 nm, mientras que la concentración de la formulación penetrada se analiza mediante la absorción de la sustancia de filtro UV metoxicinamato de octilo a 310 nm.

5 Se retiraron 10 tiras de cinta de cada área de la piel. El perfil de la capa córnea de las áreas de la piel se calculó como se describe por Weigmann *et. al.*, "Determination of the horny layer profile by tape stripping in combination with optical spectroscopy in the visible range as a prerequisite to quantify percutaneous absorption" en *Skin Pharmacol. Appl. Skin Physiol.* (1999), vol.12, pp. 34-45, mediante la suma de las pseudoabsorciones de las tiras de cinta individuales retiradas de la misma área de piel. El perfil de penetración se determinó por relación de la cantidad de sustancia de filtro UV penetrada en la tira de cinta correspondiente en el perfil de la capa córnea. En la Figura 6 se muestra un ejemplo habitual, en el que la distancia entre las líneas horizontales corresponde a la cantidad de capa córnea retirada con una tira de cinta individual. Las líneas horizontales superiores representan la superficie de la piel y las líneas horizontales inferiores corresponden a las partes más profundas de la capa córnea.

15 La concentración del filtro de UV metoxicinamato de octilo en las diferentes muestras se determinó mediante absorción, usando espectrometría UV/VIS. Los espectros UV/VIS de los extractos se midieron entre 240 y 500 nm. La concentración de la sustancia de filtro UV se calculó a partir del máximo de absorción determinado a 310 nm basándose en una curva de calibración en etanol.

20 E) Microscopía láser de barrido (LSM) *in vivo*

Se usó microscopía láser de barrido *in vivo* disponible en el mercado (Stratum™, Optilas, Melbourne, Australia) para la detección de la sustancia modelo fluorescente en la superficie de la piel y en las capas superiores de la piel. La longitud de onda de excitación del láser de argón usado fue 480 nm. La estación básica del LSM se conectó a una pieza de mano con fibras ópticas. Los sistemas ópticos de formación de imágenes y enfoque se localizaron dentro de la pieza de mano. Las áreas de la piel investigadas tuvieron un tamaño de 250 x 250  $\mu\text{m}^2$ .

Se determinaron la intensidad de fluorescencia y la distribución de la sustancia modelo en todas las áreas de la piel inmediatamente antes y después de la descontaminación.

### 30 Resultados

La Figura 6 muestra el perfil de penetración habitual del filtro UV metoxicinamato de octilo 10 minutos después de la aplicación sin descontaminación obtenido del área de piel A. La mayor parte de la formulación se localiza en las primeras capas de células. Las sustancias de filtro UV se pudieron detectar hasta la 7ª capa de células de corneocitos. Se pudo detectar aproximadamente un 90 % del filtro UV aplicado tópicamente en las primeras 10 tiras de cinta.

40 En la Figura 7, se demuestra la distribución de la sustancia de filtro UV en la capa córnea después de lavado. Por una parte, la cantidad de la sustancia de filtro UV en la capa de células superior se redujo mediante el procedimiento de lavado a aproximadamente un 60 %. Por otra parte, se pudo detectar en las capas más profundas en comparación con el perfil de penetración mostrado en la Figura 6.

45 En la Figura 8, se presentan los perfiles de penetración después de descontaminación con el material compuesto textil absorbente. En este caso, se redujo en gran medida la concentración de metoxicinamato de octilo en la capa córnea en comparación con el área de piel B lavada. Específicamente, se descubrió una reducción a aproximadamente un 35 % en la concentración de filtro UV inicial en el caso de la descontaminación de la piel con el material compuesto textil. No se observó la penetración en las partes más profundas de la capa córnea como en el caso del lavado.

50 Se obtuvieron resultados similares para el uso de un material compuesto textil absorbente que consistía en la capa activa compuesta por el tejido no tejido de nanofibra y el superabsorbente, y un material compuesto textil absorbente que tenía una estructura de sándwich, respectivamente, en el que la capa activa incluye una capa de cobertura superior e inferior formada a partir de un tejido no tejido de nanofibra con un superabsorbente, y una capa base formada por el tejido no tejido de nanofibra relleno con superabsorbente y dispuesto entre dichas capas de cobertura superior e inferior.

60 Por lo tanto, el uso del material compuesto textil para descontaminar la piel dio como resultado una retirada de la piel de aproximadamente un 70 % de la formulación modelo. En el caso de descontaminación con el material compuesto textil, no se aplicó ningún masaje, de modo que el procedimiento de descontaminación no estimulara la penetración en los folículos pilosos. Habitualmente, los folículos pilosos actúan como depósito largo plazo para las sustancias aplicadas tópicamente proporcionando un aumento considerable de los tiempos de almacenamiento en comparación con la capa córnea. Además, los folículos pilosos contienen o están rodeados por varias estructuras diana importantes, tales como capilares sanguíneos, y células madre y dendríticas. En este caso, las sustancias peligrosas pueden exhibir actividades destructivas elevadas. La ventaja de la descontaminación con los materiales compuestos textiles absorbentes es que se puede llevar a cabo inmediatamente sin la utilización de agua, que no siempre está disponible en el momento requerido. Los métodos eficaces para la descontaminación de la piel pueden ser

importantes no solo en el caso de accidentes industriales o de investigación, sino también en lo relacionado con ataques terroristas.

5 En las Figuras 9 a 11 se presentan las imágenes habituales de la distribución de la sustancia modelo fluorescente en la superficie de la piel mediante mediciones por LSM, con y sin descontaminación. Específicamente, la Figura 9 ilustra una imagen de LSM de la distribución de un colorante fluorescente sobre la piel después de aplicación y penetración. Sin descontaminación, se detectó una fuerte señal fluorescente sobre la superficie de la piel.

10 Las Figuras 10a-b ilustran una imagen de LSM de la distribución del colorante fluorescente después de lavado. El procedimiento de lavado condujo a una retirada de la sustancia aplicada tópicamente de la superficie de la piel. Sin embargo, aún se localizó una fuerte señal fluorescente en la región de las arrugas y los orificios de los folículos pilosos.

15 Las Figuras 11a-c ilustran una imagen de LSM de la distribución del colorante fluorescente después de descontaminación con el material compuesto textil. Después de descontaminación con el material absorbente, la señal fluorescente se redujo notablemente, tanto en la superficie de la piel como en las arrugas y los orificios de los folículos pilosos. Sin embargo, en las Figuras 11a-c, aún era detectable una baja señal de fluorescencia en el área de las arrugas y los orificios de los folículos pilosos.

20 Además, se descubrió que prolongar el tiempo de aplicación del material compuesto textil absorbente más de 1 minuto no mejoraba el efecto de descontaminación. Sin embargo, como se muestra en la Figura 11c, una aplicación repetida del material absorbente en la misma área de piel condujo a una retirada casi completa de la sustancia modelo fluorescente de las arrugas y los orificios de los folículos pilosos.

25 Las Figuras 12-13 ilustran metodologías de descontaminación de la piel humana de sustancias nocivas, de acuerdo con diversos aspectos de la innovación. Aunque, con el fin de simplificar la explicación, las uno más metodologías mostradas en el presente documento (por ejemplo, en forma de un gráfico de flujo o diagrama de flujo) se muestran y se describen como una serie de actos, se ha de entender y apreciar que la innovación objeto no está limitada por el orden de los actos, ya que algunos actos pueden ocurrir, de acuerdo con la misma, en un orden diferente y/o  
30 simultáneamente con otros actos de los que se muestran y se describen en el presente documento. Por ejemplo, los expertos en la materia entenderán y aparecerán que se podría representar alternativamente una metodología como una serie de estados o sucesos interrelacionados, tal como en un diagrama de estado. Además, no todos los actos ilustrados pueden requerir poner en práctica una metodología de acuerdo con la innovación.

35 Por referencia a la Figura 12, se ilustra un método de descontaminación de la piel humana de sustancias nocivas. En 1200, se aplica un material compuesto textil a un área de piel contaminada durante un período de tiempo predeterminado. El material compuesto textil se aplica al área de piel contaminada sin aplicar un procedimiento de lavado o un procedimiento de masaje. Además, el material compuesto textil comprende una capa activa que comprende un tejido no tejido de nanofibra que comprende un superabsorbente para absorber y retener al menos  
40 una sustancia nociva. Y, en 1202 el material compuesto textil se retira del área de piel contaminada.

Por referencia a la Figura 13, se ilustra adicionalmente el método de descontaminación de la piel humana de sustancias nocivas. En 1300, el material compuesto textil se aplica nuevamente al área de piel contaminada. Como se ha indicado anteriormente, se ha descubierto que prolongar el tiempo de aplicación del material compuesto textil  
45 más allá del período de tiempo predeterminado no mejoraba el efecto de descontaminación. Sin embargo, una aplicación repetida del material compuesto textil en la misma área de piel contaminada condujo a una retirada casi completa de la sustancia nociva del área contaminada así como de las arrugas y de los orificios de los folículos pilosos.

50 Y en 1302, el material compuesto textil se adhiere al área de piel contaminada mediante una capa adhesiva. La capa adhesiva se aplica a la capa activa y conecta el material compuesto con el área de piel contaminada. Además, la capa adhesiva se puede diseñar para retirar la capa superior de células de los corneocitos de la piel. Cuando se retira el material compuesto textil del área de piel contaminada, la capa superior de células de los corneocitos, junto con las partículas de sustancias nocivas, se extrae de un modo no invasivo, y aumenta la proporción de las  
55 sustancias nocivas retiradas.

En 1304, se estimula la producción de sudor en el área de piel contaminada, en la que una capa portadora es impermeable al vapor de agua. Un aumento de la producción de sudor en las partes de la piel cubiertas por la capa activa o la capa portadora aumenta el efecto de descontaminación del material compuesto textil. El sudor arrastra las  
60 sustancias nocivas que ya han penetrado en los folículos pilosos y la capa superior de células de los corneocitos. El sudor, junto con estas sustancias nocivas y las partículas de sustancias nocivas aún presentes en la superficie de la piel, se absorbe a continuación por el superabsorbente del tejido no tejido de nanofibra y se retiene en el mismo. En una realización específica, el material compuesto textil tiene una capa portadora que es impermeable al vapor de agua. La capa portadora que es impermeable al vapor de agua encierra la capa activa que descansa sobre la  
65 superficie de piel contaminada de forma hermética y estimula ese modo la producción de sudor en el área de piel encerrada.

- 5 En 1306, se estimula la producción de sudor en el área contaminada, en la que al menos una de la capa activa y la capa portadora se configuran para ser permeables a la radiación térmica. Al menos una de la capa portadora y la capa activa se diseñan para estimular la producción de sudor por la piel. Las áreas de piel implicadas que están cubiertas con el material compuesto textil se pueden calentar deliberadamente a continuación usando radiadores térmicos, por ejemplo, o el calor que produce una reacción química. De ese modo se obtiene una estimulación rápida y controlada de la producción de sudor en el área de piel contaminada.
- 10 En 1308, se estimula la producción de sudor en el área contaminada, en la que al menos una de una capa activa y una capa portadora del material compuesto textil se configuran para ser conductoras térmicas. Por ejemplo, es posible insertar fibras metálicas o filamentos metálicos en la capa portadora y/o la capa activa, o proporcionar la capa activa con un revestimiento metálico. Como en la realización descrita anteriormente, las áreas de piel implicadas se pueden calentar deliberadamente usando fuentes de calor apropiadas tales como, por ejemplo, un elemento calentador eléctrico, y por lo tanto se puede estimular la producción de sudor.
- 15 En 1310, se estimula la producción de sudor en el área contaminada, en la que una capa activa comprende un agente que estimula la producción de sudor. Por ejemplo, al aplicar un agente que estimula la sudoración sobre la superficie de la capa activa que está orientada hacia la piel, el agente estimulará la producción de sudor para arrastrar las sustancias nocivas. El material compuesto textil actúa de ese modo como un sistema transdérmico, absorbiéndose en primer lugar el agente por la piel y estimulándose la producción de sudor.
- 20 Algunos agentes productores de sudoración adecuados pueden ser nicotinato de metilo, salicilato de 2-hidroxiethyl, salicilato de metilo, salicilato de etilo, mentol B.P. o los agentes que contienen derivados de benceno que se desvelan, por ejemplo, en el documento de Patente JP-A 10114649.
- 25 Además, la capa activa también puede comprender un indicador de color para indicar la producción de sudor. Debido a esta adición, se puede indicar al usuario del material compuesto textil el momento óptimo para retirar el material de la piel. Algunos indicadores de color apropiados para este uso son, por ejemplo: cloruro de cobalto (II), quinizarina en polvo, rojo pentametoxi, amarillo de metilo, fenoltaleína, timoltaleína, p-naftolbenceína, 4-nitrofenol, 3-nitrofenol, o-cresoltaleína, rojo de m-cresol, azul de timol, púrpura de m-cresol, o las mezclas de los mismos, los
- 30 colores de los cuales cambian si el tejido no tejido de nanofibra ha absorbido una cantidad de sudor que es suficiente para la descontaminación y/o se ha agotado la capacidad del superabsorbente para absorber líquido. El indicador de color se puede combinar con el superabsorbente e incorporar a la capa activa, por ejemplo, mediante la adición del superabsorbente y el indicador de color combinados al fundido o la solución de polímero antes del hilado del tejido no tejido de nanofibra.
- 35 Las realizaciones descritas anteriormente se pueden combinar entre sí de cualquier forma. La capa portadora puede ser al mismo tiempo impermeable al vapor de agua y conductora térmica o permeable a la radiación térmica, y/o la capa activa puede contener una gente que estimula la producción de sudor. También son concebibles otras combinaciones y se considera que están dentro del alcance de la invención.
- 40 La capa portadora y la capa activa se pueden conformar integralmente entre sí. Por ejemplo, la capa portadora puede ser un tejido tejido, y las nanofibras de la capa activa se pueden hilar firmemente sobre y con los filamentos del tejido tejido de la capa portadora. Preferentemente, la capa portadora y la capa activa están unidas entre sí. De ese modo, las capas se pueden producir por separado de modo que tengan las propiedades deseadas respectivas, y
- 45 a continuación se unen entre sí mediante una unión química, térmica o física que se conoce generalmente en la técnica.
- Además, también se contempla que las capas anteriores pueden ser intercambiables sin afectar al concepto global de la invención. En el presente documento se describen aspectos ilustrativos junto con la siguiente descripción y las
- 50 figuras anexas para ilustrar además tal intercambiabilidad. Sin embargo, estos aspectos son indicativos de solo unas pocas de las diversas formas en las que se pueden emplear e intercambiar las capas que se desvelan en el presente documento, y se pretende que la invención contemplada incluya la totalidad de tales aspectos y sus equivalentes.
- Además, lo que se ha descrito anteriormente incluye ejemplos de la materia objeto reivindicada. Por supuesto, no es
- 55 posible describir cada combinación concebible de componentes o metodologías con el fin de describir la materia objeto reivindicada, y el experto habitual en la materia reconocerá que son posibles numerosas combinaciones y permutaciones adicionales de la materia objeto reivindicada. Por lo tanto, se pretende que la materia objeto reivindicada incluya la totalidad de tales alteraciones, modificaciones y variaciones que entren dentro del alcance de las reivindicaciones anexas. Además, en la medida en que el término "incluye" se usa en la descripción detallada o
- 60 en las reivindicaciones, al término pretende ser inclusive de una forma similar a la expresión "que comprende" como se interpreta "que comprende" cuando se emplea como locución de transición en una reivindicación.

**REIVINDICACIONES**

1. Un material compuesto textil absorbente para descontaminar la piel, que comprende una capa portadora flexible y una capa activa conectada con la capa portadora, comprendiendo la capa activa un tejido no tejido de nanofibra relleno con un superabsorbente, carbono activado, óxido de aluminio o una resina de intercambio iónico para absorber y retener sustancias nocivas de la piel, en el que las nanofibras del tejido no tejido de nanofibra tienen un diámetro de fibra de 0,001  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ , y en el que al menos una de la capa portadora y la capa activa estimula la producción de sudor por la piel para arrastrar las sustancias nocivas fuera de la piel.
2. El material compuesto textil de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la capa portadora y la capa activa están conformadas integralmente entre sí.
3. El material compuesto textil de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la capa portadora y la capa activa están unidas entre sí.
4. El material compuesto textil de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la capa portadora es impermeable al vapor de agua.
5. El material compuesto textil de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** al menos la capa portadora es permeable a la radiación térmica.
6. El material compuesto textil de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** al menos la capa portadora es conductora térmica.
7. El material compuesto textil de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la capa activa contiene un agente para estimular la producción de sudor.
8. El material compuesto textil de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la capa activa está provista con un revestimiento metálico.
9. El material compuesto textil de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la capa portadora es elástica.
10. El material compuesto textil de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** la capa portadora no es expandible.
11. El material compuesto textil de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** el superabsorbente consiste completa o principalmente en partículas de polímero que tienen un núcleo que se hincha en presencia de agua y una corteza postcurada superficialmente.
12. El material compuesto textil de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por que** las partículas de polímero son una fracción de cribado de tales partículas que no se han triturado después del postcurado superficial de la corteza.
13. El material compuesto textil de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** el tejido no tejido de nanofibra se forma a partir de fibras o filamentos de poliuretano.
14. El material compuesto textil de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la capa portadora es más extensa que la capa activa y está provista con una capa adhesiva que rodea su borde para conectar el material compuesto con la piel.
15. El material compuesto textil de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** está provisto con una capa adhesiva para conectar el material compuesto con la piel sobre la capa activa.
16. El material compuesto textil de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado por que** la capa adhesiva está configurada de modo que retira la capa superior de células de los corneocitos de la piel.
17. El material compuesto textil de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** el material compuesto está configurado como uno seleccionado entre una tela, una compresa, un vendaje, una tirita, un artículo de vestimenta o una parte de un artículo de vestimenta.
18. El material compuesto textil de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la capa activa contiene además un indicador de color para indicar la producción de sudor.
19. Uso de un tejido no tejido de nanofibra en la fabricación de un material compuesto textil absorbente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, para la descontaminación de la piel de sustancias nocivas sin un



procedimiento de lavado y/o masaje.

20. El uso de la reivindicación 19, donde dicha capa activa incluye al menos una capa adicional de un tejido no tejido de nanofibra sin dicho superabsorbente.

5 21. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 20, en el que el material compuesto textil comprende una capa portadora flexible conectada a dicha capa activa.

Fig. 1

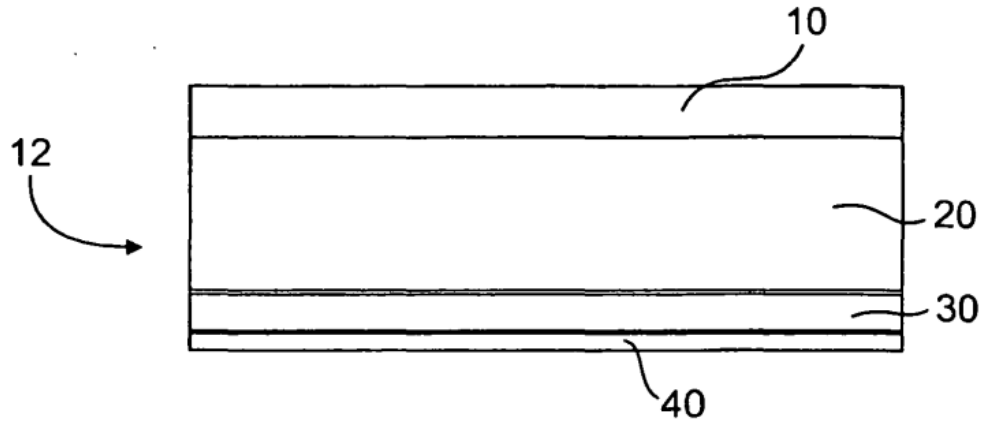


Fig. 2

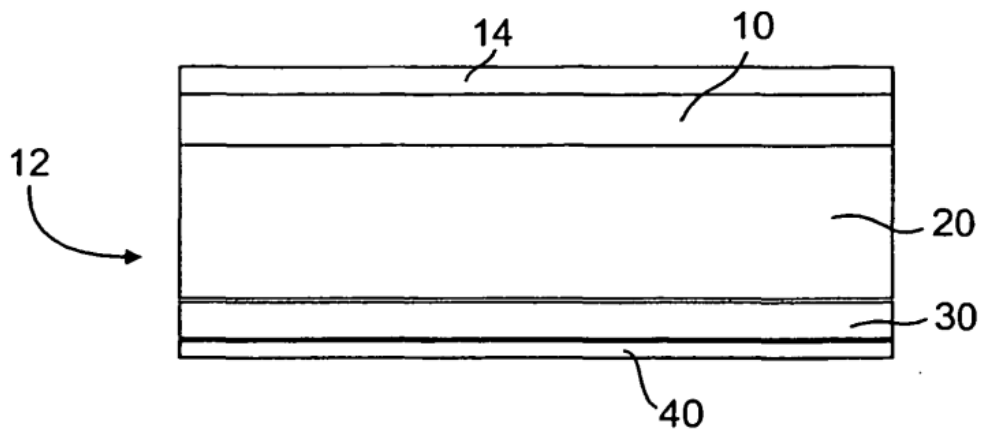


Fig. 3

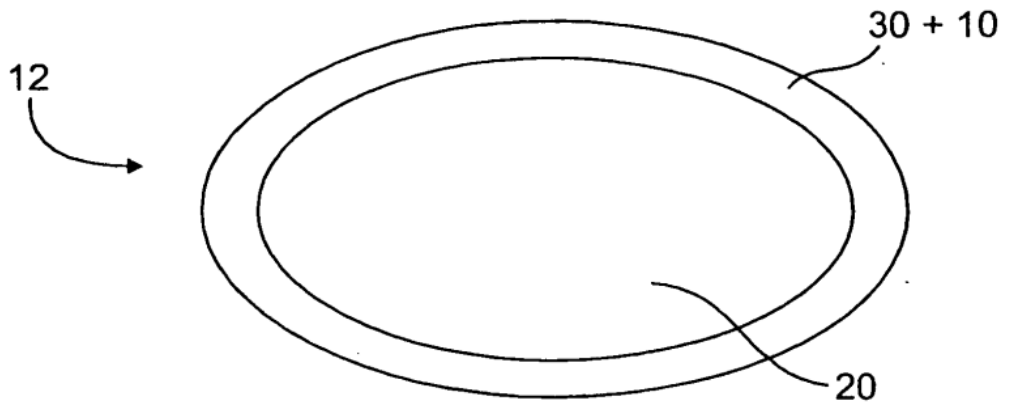


Fig. 4

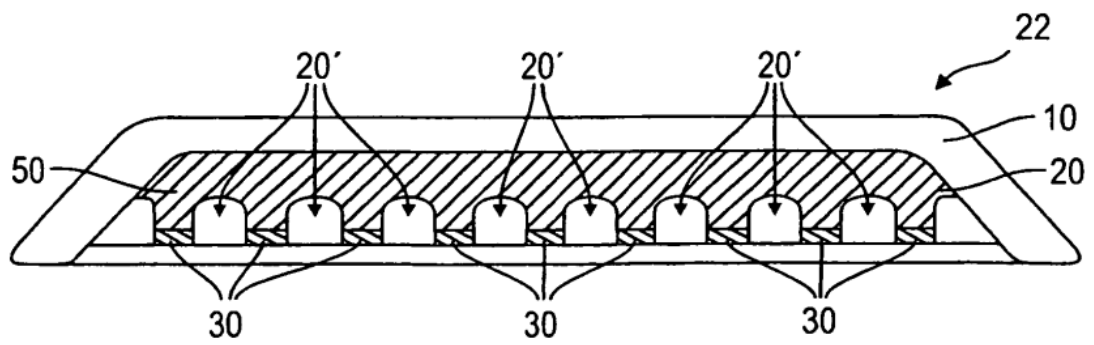


Fig. 5

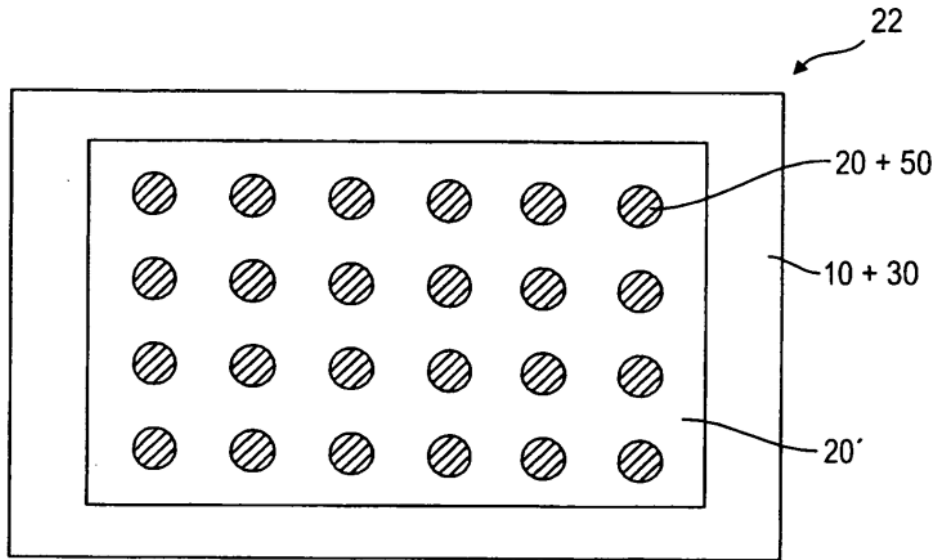


Fig. 6

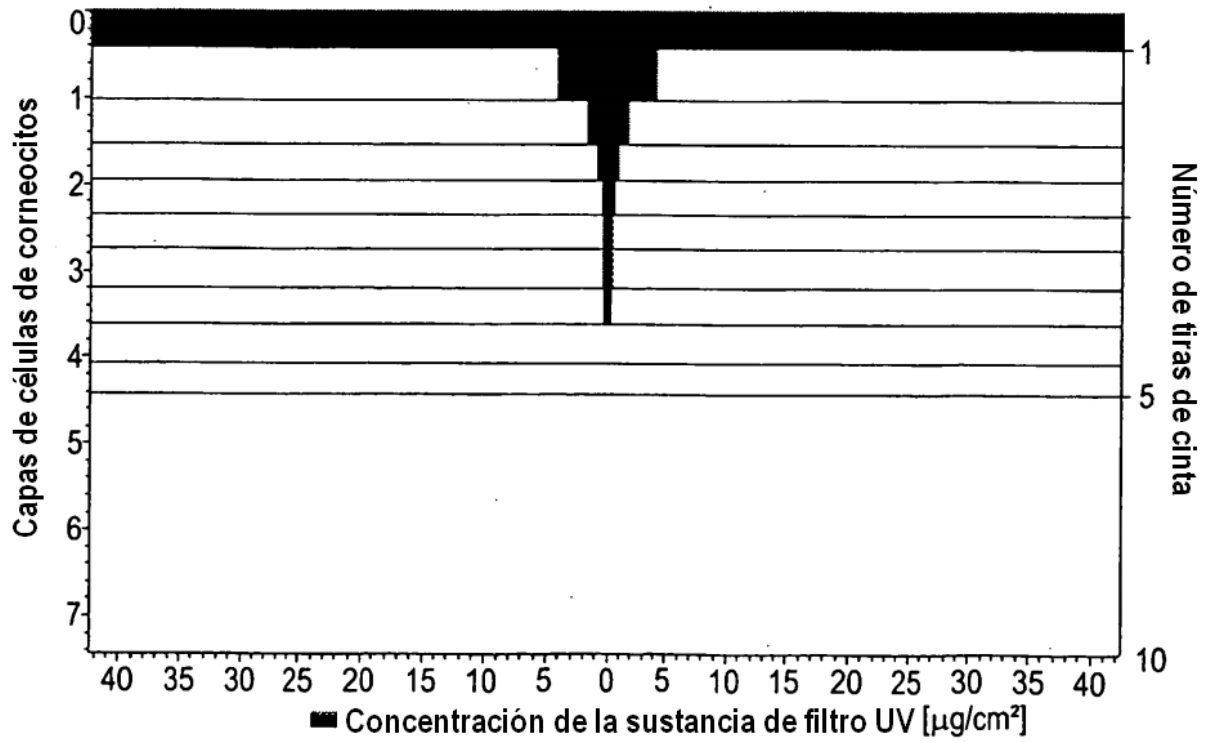


Fig. 7

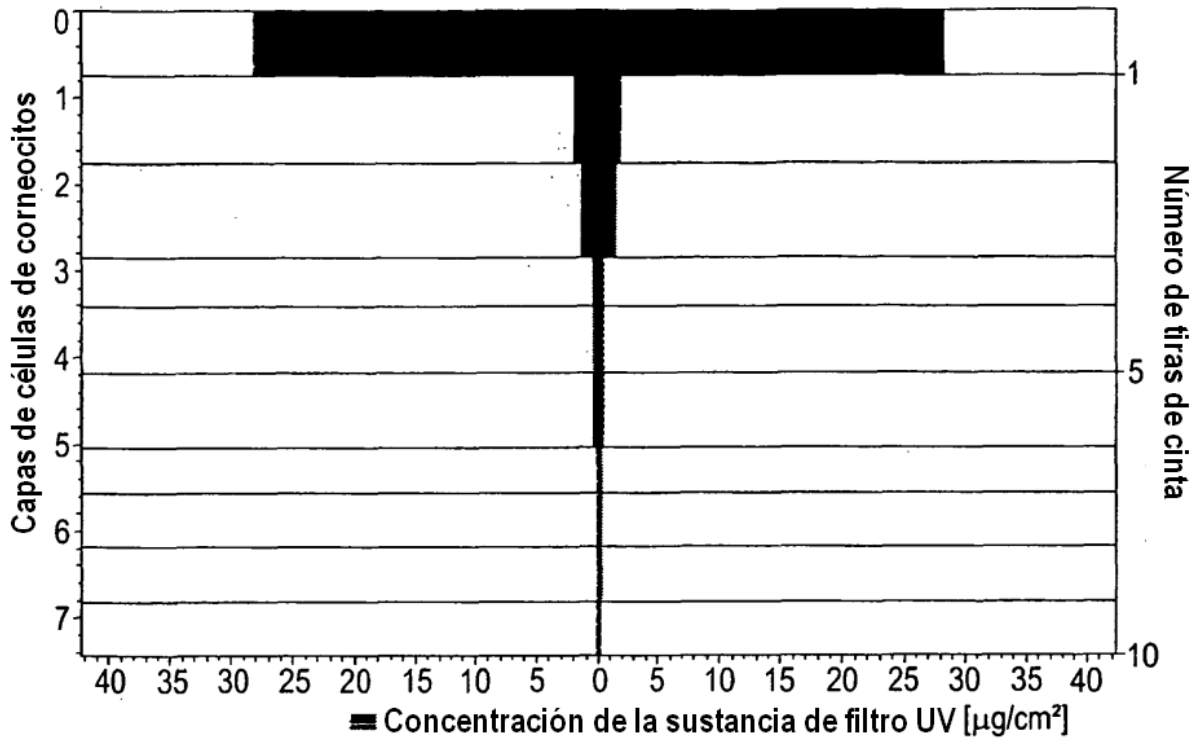


Fig. 8

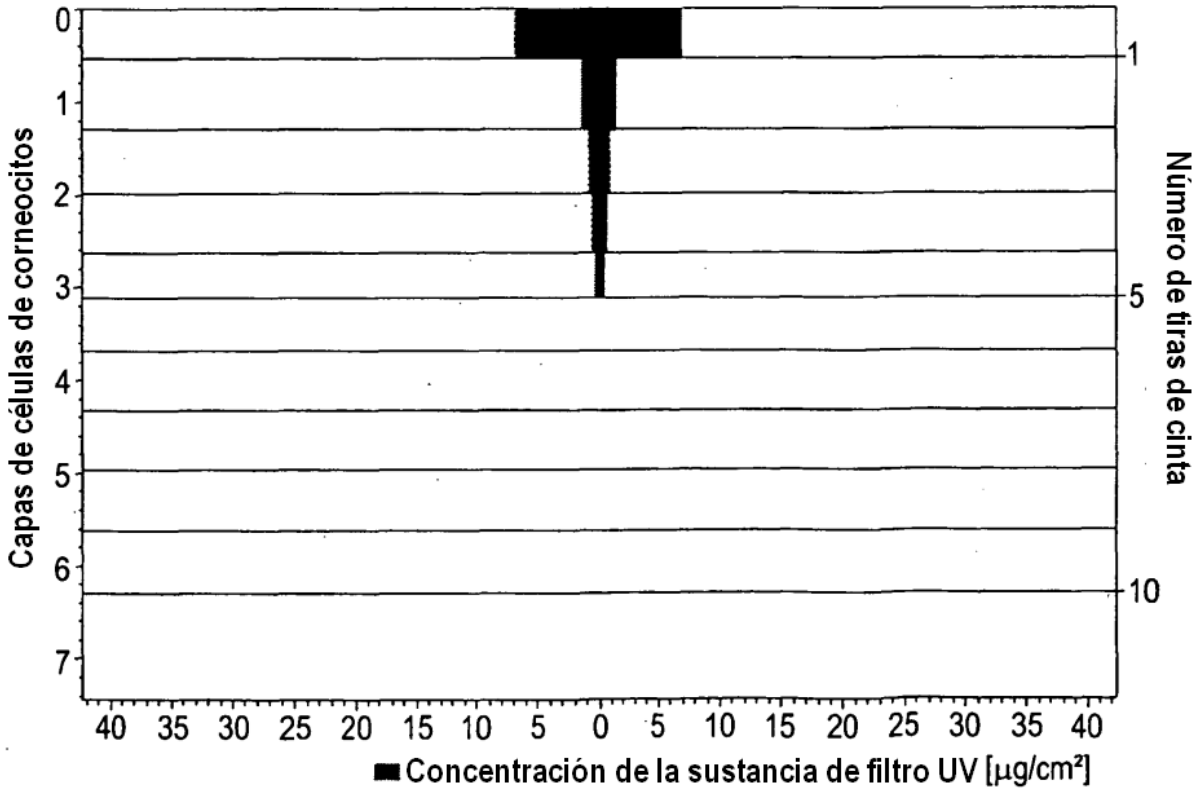


Fig. 9

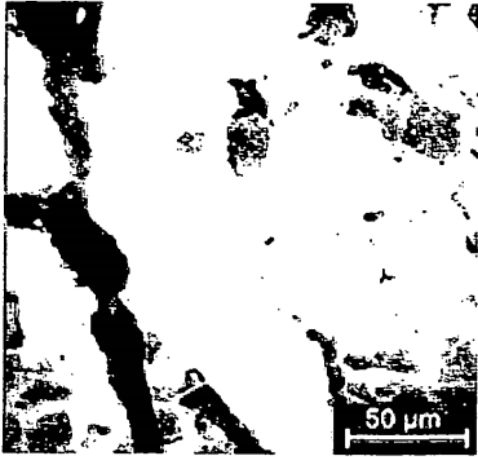


Fig. 10a

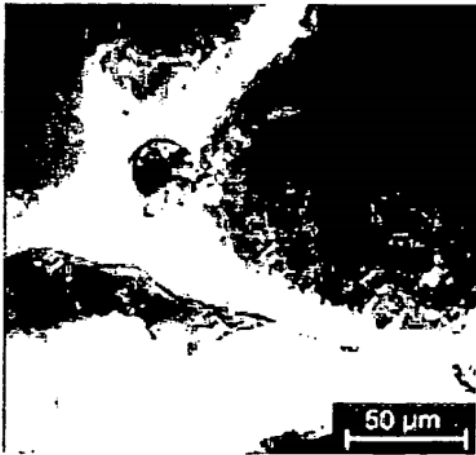


Fig. 10b

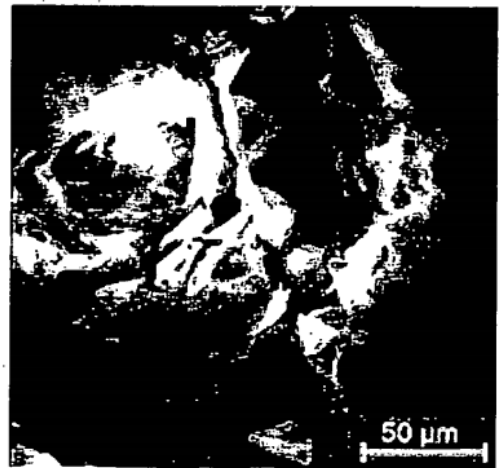


Fig. 11a

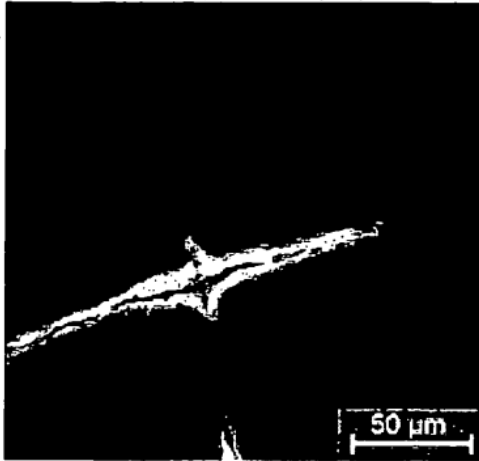


Fig. 11b

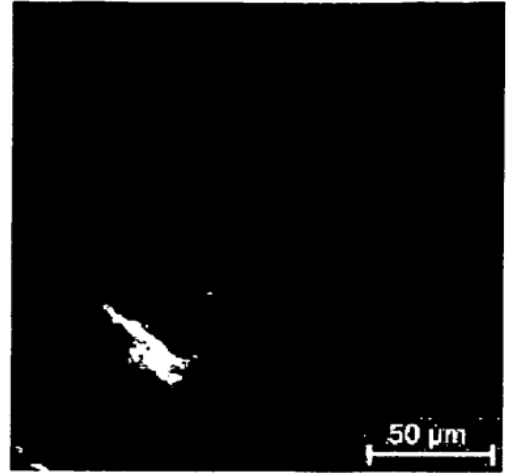
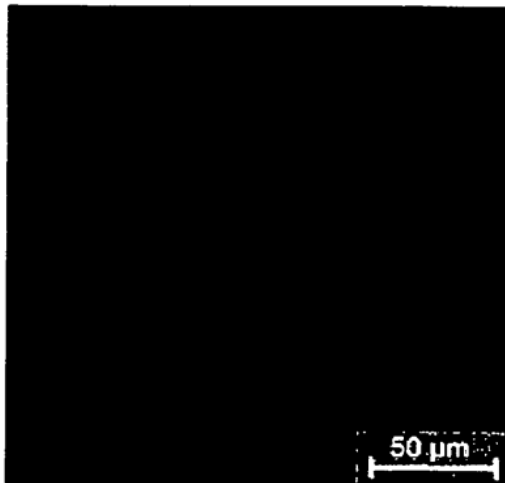
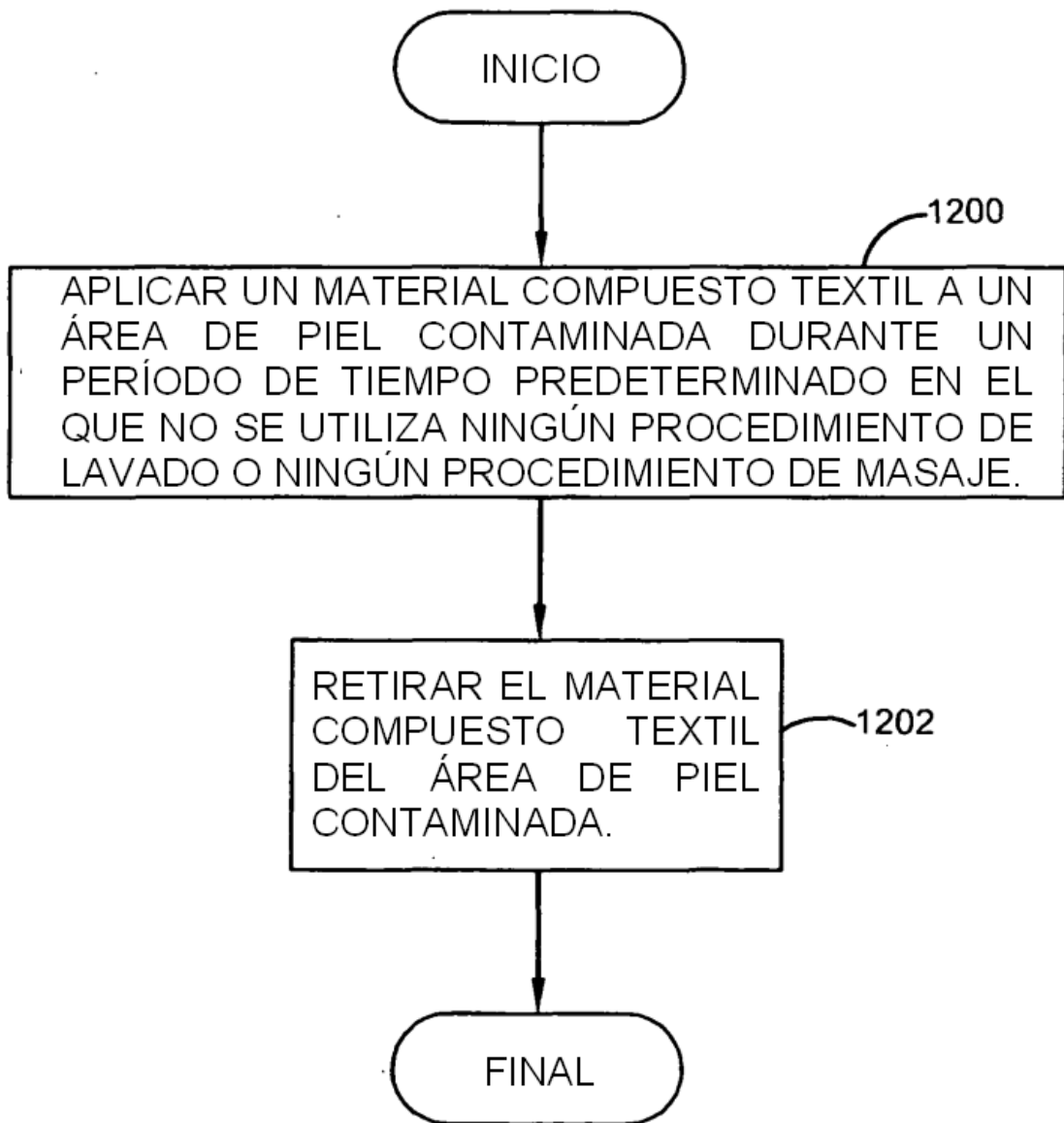


Fig. 11c





**FIG. 12**



FIG. 12

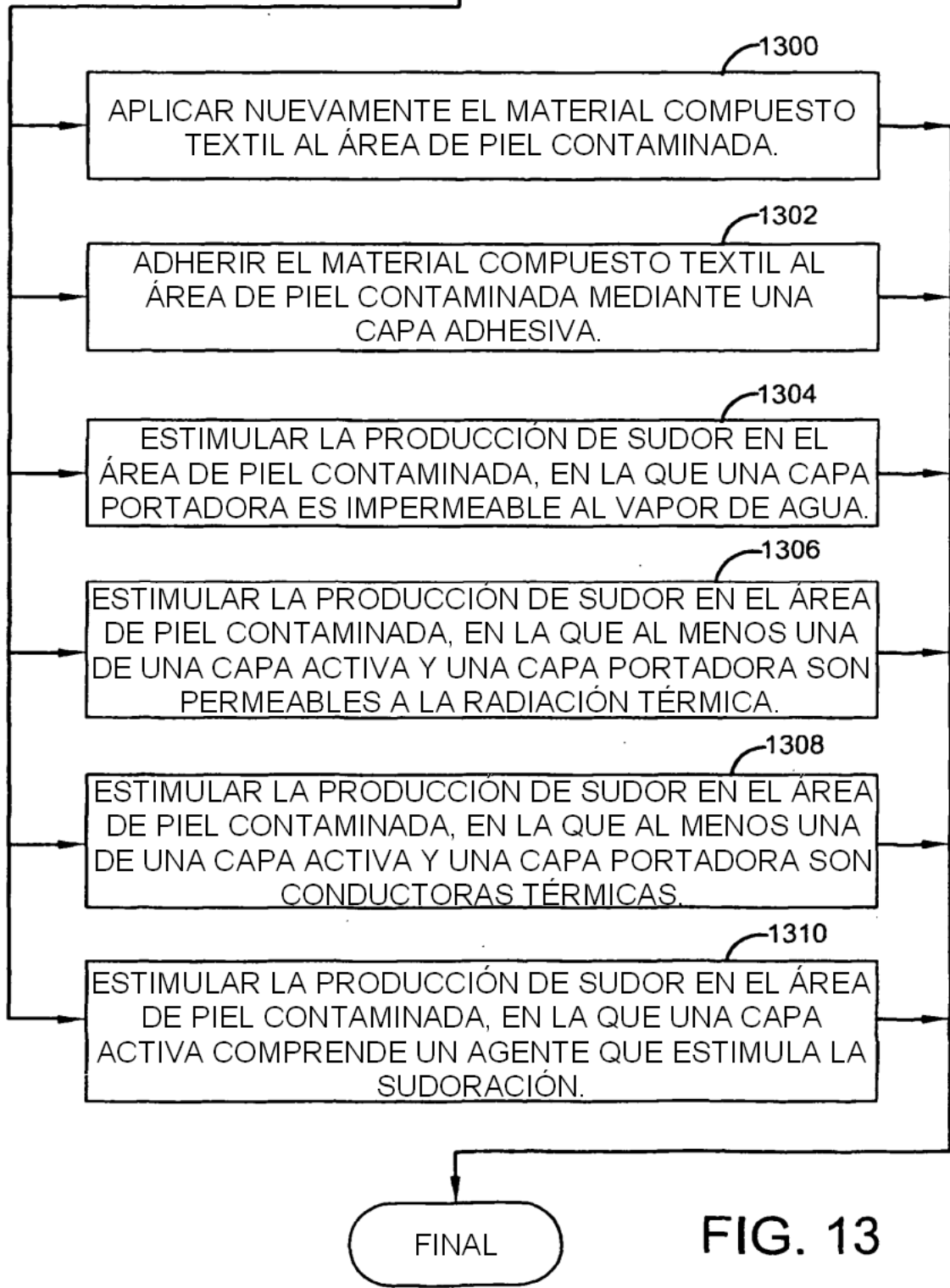


FIG. 13