

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2011/128476 A1

(43) Fecha de publicación internacional
20 de octubre de 2011 (20.10.2011)

PCT

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
A61L 15/28 (2006.01) **D06M 15/03** (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2011/070216

(22) Fecha de presentación internacional:
29 de marzo de 2011 (29.03.2011)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201030533 13 de abril de 2010 (13.04.2010) ES

(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US): **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). **ASOCIACIÓN DE INVESTIGACIÓN DE LA INDUSTRIA TEXTIL - AITEX** [ES/ES]; Plaza Emilio Sala, 1, E-03801 Alcoy (Alicante) (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **ESQUENA MORET, Jordi** [ES/ES]; Instituto de Química Avanzada de Cataluña, Jorge Girona Salgado, 18-26, E-08034 Barcelona (ES). **VILCHEZ**

MALDONADO, Susana [ES/ES]; Instituto de Química Avanzada de Cataluña, Jorge Girona Salgado, 18-26, E-08034 Barcelona (ES). **ERRA SERRABASA, Pilar** [ES/ES]; Instituto de Química Avanzada de Cataluña, Jorge Girona Salgado, 18-26, E-08034 Barcelona (ES). **SOLANS MARSÁ, Concepción** [ES/ES]; Instituto de Química Avanzada de Cataluña, Jorge Girona Salgado, 18-26, E-08034 Barcelona (ES). **MIRAS HERNÁNDEZ, Jonathan** [ES/ES]; Instituto de Química Avanzada de Cataluña, Jorge Girona Salgado, 18-26, E-08034 Barcelona (ES). **FAGES SANTANA, Eduardo** [ES/ES]; Asociación de Investigación de la Industria Textil - AITEX, Plaza Emilio Sala, 1, E-03801 Alcoy (Alicante) (ES). **FERRÁNDIZ GARCÍA, Marcela** [ES/ES]; Asociación de Investigación de la Industria Textil - AITEX, Plaza Emilio Sala, 1, E-03801 Alcoy (Alicante) (ES). **GIRONÉS BERNABÉ, Sagrario** [ES/ES]; Asociación de Investigación de la Industria Textil - AITEX, Plaza Emilio Sala, 1, E-03801 Alcoy (Alicante) (ES). **CAMBRA SÁNCHEZ, Vicente** [ES/ES]; Asociación de Investigación de la Industria Textil - AITEX, Plaza Emilio Sala, 1, E-03801 Alcoy (Alicante) (ES).

(74) Mandatario: **UNGRIA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: TEXTILE COMPOSITIONS WITH CHITOSAN HYDROGELS

(54) Título : COMPOSICIONES TEXTILES CON HIDROGELES DE QUITOSANO

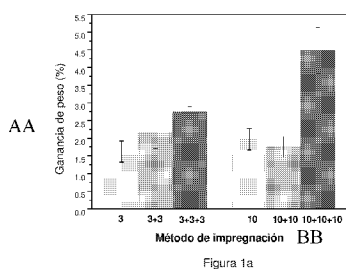


Figura 1a

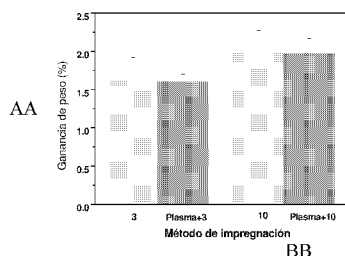


Figura 1b

AA ... weight gain
BB ... impregnation method

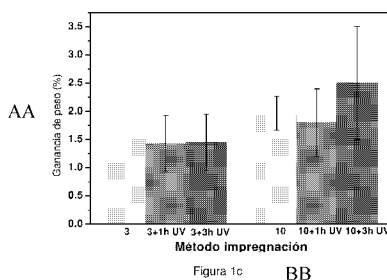


Figura 1c

(57) Abstract: The invention relates to a novel method for providing textile substrates with novel superficial properties sensitive to external stimuli, of interest in various applications, preferably medical and cosmetic applications. The invention involves the formation of a hydrogel and its subsequent application to the material that can be in the form of a fabric, thread, or textile fibre. The invention also relates to the method for producing the hydrogel composition, and to the method for applying same to textile substrates.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para conferir a sustratos textiles nuevas propiedades superficiales sensibles a estímulos externos de interés para distintas aplicaciones, preferiblemente en aplicaciones médicas y cosméticas. Ello implica la formación de un hidrogel y su posterior aplicación al material que puede ser en forma de tejido, hilo o fibra textil. Además se describe el

procedimiento para la elaboración de la composición del hidrogel, así como el procedimiento de su aplicación en sustratos textiles.



(81) **Estados designados** (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Estados designados** (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible):

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))
- antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))

COMPOSICIONES TEXTILES CON HIDROGELES DE QUITOSANO

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para conferir a sustratos textiles nuevas propiedades superficiales sensibles a estímulos
5 externos de interés para distintas aplicaciones, preferiblemente en aplicaciones médicas y cosméticas. Ello implica la formación de un hidrogel y su posterior aplicación al sustrato que puede ser en forma de tejido, hilo o fibra textil. Además se describe el procedimiento para la elaboración de la composición del hidrogel, así como el procedimiento
10 de su aplicación en sustratos textiles.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los hidrogeles son redes poliméricas tridimensionales de origen natural o
15 sintético, caracterizados por su extraordinaria capacidad de absorber agua y diferentes fluidos, pudiendo retener una gran cantidad de líquido en su estructura sin disolverse. Esta propiedad de absorber agua les convierten en materiales de enorme interés. Estos hidrogeles se obtienen mediante polimerización y entrecruzamiento simultáneo de uno o varios
20 monómeros, mono- o polifuncionales, o mediante entrecruzamiento de polímeros polifuncionales. Se pueden clasificar de varias formas dependiendo de qué características y propiedades particulares se tomen como referencia (*Peppas, N. A., Bures, P., Leobandund, W., Ichikawa, H., Hydrogels in pharmaceutical formulations, Eur. Jour. of*
25 *Pharmaceutics and Biopharm., 50, 27-46, 2000*). Atendiendo a su composición se pueden clasificar en homopoliméricos, copoliméricos o redes poliméricas interpenetradas (IPN). Dependiendo de la naturaleza de sus componentes pueden ser hidrogeles no iónicos o iónicos (aniónicos, catiónicos y anfóteros). Si se clasifican en función del tipo de
30 uniones de la red tridimensional, éstos pueden ser hidrogeles físicos o químicos.

Los hidrogeles presentan una serie de características particulares como son:

- 5 - Carácter hidrófilo: debido a la presencia en la estructura molecular de grupos solubles en agua tales como -OH, -COOH, -CONH₂ y -SO₃H (*Friends, G., et al., 1993, J. Appl. Pol. Sci., 49, 1869*).
- Presentan una consistencia suave y elástica.
- 10 - Se hinchan en agua aumentando considerablemente su volumen hasta alcanzar un equilibrio pero sin perder su forma.

15 Cuando el hinchamiento depende de las condiciones del medio externo reciben el nombre de hidrogeles sensibles a estímulos. Algunos de los factores que afectan al hinchamiento de este tipo de hidrogeles incluyen el pH, la temperatura, la fuerza iónica y la radiación electromagnética.

20 Los sistemas poliméricos de tipo hidrogel presentan un enorme potencial claramente reconocido en numerosos campos habiendo despertado un gran interés sobre todo en el ámbito biomédico y cosmético. Sin embargo, pese a los grandes avances experimentados en el diseño de hidrogeles y la enorme versatilidad de algunos de ellos, en la actualidad el potencial de los hidrogeles disponibles se encuentra limitado en algunos campos. Entre estos campos hay que señalar por su enorme
25 interés y repercusiones tan importantes en la salud y economía, el de la ingeniería de tejidos. Concretamente, y a pesar de los significativos avances que ha experimentado este campo, existen desafíos que deben resolverse si se pretende alcanzar una aplicación clínica o cosmética amplia. Dichos desafíos incluyen la necesidad de disponer de hidrogeles
30 con propiedades mecánicas, químicas y biológicas adecuadas (*Khademhosseini et al., PNAS 103, 2006, 2480-2487*).

Por otro lado, el quitosano es un producto que se utiliza en diversas aplicaciones como liberación de fármacos, ingeniería de tejidos y curación de heridas gracias a sus propiedades de biocompatibilidad, biodegradabilidad y no toxicidad. El quitosano se puede utilizar en forma de hidrogel, film, partículas, etc. Los hidrogeles de quitosano se han utilizado en aplicaciones médicas y farmacéuticas como ingeniería de tejidos y liberación de fármacos. En el sector textil también se han aplicado hidrogeles de quitosano o combinación de éste con otros polímeros para funcionalizar tejidos textiles y conferirles nuevas propiedades. El quitosano normalmente se entrecruza con otras moléculas para conferirle resistencia en medio ácido ya que a pH ácido este polímero es soluble. Se han utilizado diferentes moléculas para entrecruzar el quitosano como glutaraldehído y formaldehído pero presentan el problema de una elevada toxicidad. Por este motivo recientemente se ha comenzado a utilizar un agente reticulante natural, la genipina, que presenta de 5000 a 10000 veces menos toxicidad que el glutaraldehído. Los hidrogeles de quitosano reticulados con genipina han sido descritos en la literatura y se han utilizado entre otras aplicaciones para la liberación de fármacos. No obstante su aplicación sobre sustratos textiles no está descrita.

Además, existen los textiles médicos que pueden utilizarse igualmente para el tratamiento de heridas, en la liberación controlada de fármacos o la ingeniería de tejidos.

Estos materiales textiles debido a su elevada área superficial y a sus propiedades de resistencia, flexibilidad, permeabilidad al aire y a la humedad, así como su disponibilidad en diferentes longitudes y diámetros son buenos candidatos para el tratamiento de heridas.

La biodegradabilidad es un aspecto muy importante en los textiles médicos. Las fibras utilizadas en el tratamiento de heridas se clasifican

en biodegradables y no biodegradables. El algodón, la viscosa, el alginato, el colágeno, la quitina y el quitosano y aquellas que puedan ser adsorbidas por el organismo en 2-3 meses se consideran fibras biodegradables mientras que las fibras sintéticas como la poliamida, el poliéster, el polipropileno y el politetrafluoroetileno cuya degradación es superior a 6 meses se consideran no biodegradables.

La liberación controlada de principios activos con soporte textil es otra de las aplicaciones de los textiles médicos. Los textiles son soportes adecuados para la liberación de principios activos ya que presentan una estructura permeable con una gran capacidad de adsorción, además de una elevada área superficial. Se han desarrollado diferentes sistemas de liberación de principios activos donde están involucrados los textiles, por ejemplo en incorporación de ciclodextrinas en las fibras, en fibras de intercambio iónico (Jaskari, T., Vuorio, M., Kontturi, K., Manzanares, J. A., Hirvonen, J., *Controlled transdermal iontophoresis by ion-exchange fiber. Journal of Controlled Release*, 67, 179-190, 2000; Vuorio, M. Manzanares, J. A., Murtomäki, L., Hirvonen, J., Kankkunen, T., Kontturi, K., *Ion exchange fibers and drugs: a transient study, Journal of Controlled Release*, 91, 439-448, 2003, Vuorio, M., Murtomäki, L., Hirvonen, J., Kontturi, K., *Ion-exchange fibers and drugs: a novel device for the screening of iontophoretic systems, Journal of Controlled Release*, 97, 485-492, 2004) fibras que contienen sustancias microencapsuladas y nanofibras fabricadas mediante electrohilado en cuyo interior se encuentra el principio activo. Otro sistema para liberación de sustancias es a partir de fibras huecas que en su interior contienen nanopartículas cargadas del fármaco o sustancia a liberar (Polacco, G., Cascone, M.G., Lazzeri, L., Ferrara, S. Giusti P., *Biodegradable hollow fibres containing drug-loaded nanoparticles as controlled release systems, Polymer Internacional*, 51, 1464-1472, 2002).

Por último, los textiles más utilizados en ingeniería de tejidos son los tejidos no tejidos, preferiblemente de materiales biodegradables. Se ha diseñado un soporte textil de PET recubierto de un hidrogel de quitosano, colágeno y mezclas de ambos biopolímeros (*Risbud, M.W., Karamuk, E., Mayer, J., Designing hydrogel coated textile scaffolds for tissue engineering: Effect of casting conditions and degradation behavior studied at microstructure level, Journal of Materials Science Letters, 21, 1191-1194, 2002*).

10 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La aplicación de hidrogeles de quitosano reticulados con genipina sobre soportes textiles aporta una serie de ventajas al material sobre el cual se aplica. Confiere hidrofiliidad a sustratos de naturaleza hidrófoba, aumentando su confort, además de incrementar la capacidad de adsorción de agua y otros fluidos acuosos. Otra ventaja es que tanto el quitosano como la genipina son productos biocompatibles y aceptables medioambientalmente. Estos hidrogeles son fácilmente aplicables sobre sustratos textiles según procedimientos establecidos en la industria textil y no generan residuos tóxicos.

La presente invención se refiere a una nueva composición que comprende un hidrogel y un sustrato textil. Además se describe el procedimiento para la elaboración de dicha composición y el uso de la misma en la fabricación de materiales textiles, preferiblemente de uso médico o cosmético.

Por lo tanto, un primer aspecto esencial de la presente invención se refiere a una composición textil que comprende:

- 30 - un hidrogel que comprende:
 - un polímero de quitosano;

- un agente entrecruzante seleccionado del grupo formado por monoterpenos bicíclicos; y
- agua; y
- un sustrato textil.

5

El quitosano es un polisacárido que se obtiene por desacetilación de la quitina. Está formado por unidades de glucosamina y N-acetilglucosamina igual que la quitina pero recibe el nombre de quitosano cuando el porcentaje de glucosamina es mayor del 50% (*Rinaudo, M., 2006, Chitin and chitosan: Properties and applications, Progress in Polymer Science, 31, 7, 603*).

10

Propiedades: Biocompatible, biodegradable, no tóxico, hemostático, fungistático. Se puede utilizar como gel, film, fibras (*Petrulyte, S., Advanced textile materials and biopolymers in wound management, Danish Medical Bulletin, vol. 55, nº 1, February 2008*).

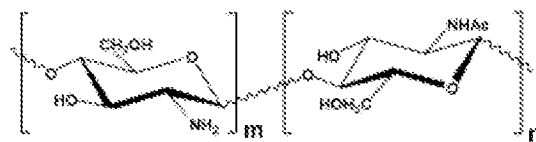
15

Aplicaciones: curación de heridas (*Petrulyte, S., Advanced textile materials and biopolymers in wound management, Danish Medical Bulletin, vol. 55, nº 1, February 2008*; *Berger, J, Reist, M., Mayer, J. M., Felt, O., Gurny, R., Structure and interactions in chitosan hydrogels formed by complexation or aggregation for biomedical applications, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 57, 35-52, 2004*), liberación de fármacos (*Khor, E., Lim, L.Y., Implantable applications of chitin and chitosan, Biomaterials, vol. 24, 2339-49, 2003*; *Peniche, C., Fernández, M., Gallardo, A., López-Bravo, A., San Román, J., Drug Delivery Systems Based on Porous Chitosan/Polyacrylic Acid Microspheres, Macromolecular Bioscience, 3, 540-545, 2003*), ingeniería de tejidos (*Khor, E., Lim, L.Y., Implantable applications of chitin and chitosan, Biomaterials, vol. 24, 2339-49, 2003*), acabado textil con propiedades antimicrobianas (*Lim, S. H., Hudson, S. M., Application of a fiber-reactive chitosan derivative to cotton fabric as an antimicrobial*

25

30

textile finish, *Carbohydrate Polymers*, 56, 227-234, 2004), ingeniería de tejidos con soporte textil (Risbud, M.W., Karamuk, E., Mayer, J., *Designing hydrogel coated textile scaffolds for tissue engineering: Effect of casting conditions and degradation behavior studied at microstructure level*, *Journal of Materials Science Letters*, 21, 1191-1194, 2002; Chen, K.-S., Ku, Y.-A., Lee, C.-H., Lin, H.-R., Lin, F.-H., Chen, T.-M., *Immobilization of chitosan gel with cross-linking reagent on PNIPAAm gel/PP nonwoven composites surfaces*, *Materials Science and Engineering*, C25, 472-478, 2005).



Estructura molecular del polímero quitosano

El agente entrecruzante permite que las cadenas poliméricas que constituyen el hidrogel queden unidas y formen así una red tridimensional más compacta. Las fuerzas cohesivas que producen el entrecruzamiento no son sólo de carácter covalente, también están presentes interacciones electrostáticas, interacciones hidrofóbicas, fuerzas dipolo-dipolo y/o enlaces por puentes de hidrógeno.

Según una realización preferida, el agente entrecruzante es genipina.

Con respecto al agua, esta se emplea tanto como medio de reacción de la reacción de entrecruzamiento, como de disolvente que provoca el hinchamiento del hidrogel.

Según otra realización preferida, los componentes del hidrogel están en la siguiente proporción:

- i. polímero de quitosano, entre 0,1 y 5% en peso; preferentemente entre 0,3 y 0,7%.

- ii. agente entrecruzante entre 0,001% y 1%, preferentemente entre 0,01 y 0,05% en peso; y
- iii. agua, entre 94 y 99,99% en peso, preferentemente superiores a 99%.

5

Según otra realización preferida, el hidrogel contiene adicionalmente una sustancia activa que se libera del mismo y que tiene propiedades cosméticas o farmacéuticas. Dicha sustancia activa se selecciona del grupo formado por hormonas, péptidos, proteínas, fármacos, compuestos lipídicos o lipofílicos, compuestos hidrofílicos, compuestos de ácidos nucleicos o nucleótidos o cualquier combinación de las mismas.

10

La propiedad de absorción y desorción reversible de líquido por parte de los hidrogeles es empleada para controlar la liberación de principios activos.

15

Existen tres mecanismos principales mediante los cuales un principio activo puede ser liberado desde un hidrogel: difusión, degradación e hinchamiento seguido de difusión. La difusión tiene lugar cuando el agente activo pasa a través del polímero que forma el hidrogel. La difusión puede producirse a nivel macroscópico, a través de los poros de la matriz polimérica o a nivel molecular, a través de las cadenas poliméricas.

20

Según una realización preferida el sustrato textil se selecciona del grupo formado por materiales textiles de naturaleza vegetal, animal, sintética o cualquier combinación de las mismas. Según otra realización preferida, el sustrato textil se selecciona del grupo formado por lino, algodón, esparto, lana, seda, nailon, poliéster, poliamida o cualquier combinación de las mismas. Preferiblemente el sustrato textil se selecciona entre algodón, lino, lana, poliamida y poliéster.

25

30

Según otra realización preferida, los componentes de la nueva composición están en la siguiente proporción en peso:

- hidrogel en un 0,02 a 10%, preferiblemente en un 1 a 5%.
- sustrato textil en un 99,98 a 90%, preferiblemente en un 99 a 95%.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la elaboración de la composición que comprende las siguientes etapas:

- síntesis del hidrogel;
- aplicación del hidrogel sobre el polímero textil.

Según una realización preferida la síntesis del hidrogel comprende las siguientes etapas:

- disolución del polímero en medio acuoso;
- disolución del reticulante en medio acuoso;
- mezcla de ambas soluciones;
- formación del hidrogel por entrecruzamiento del polímero

Según otra realización preferida, la aplicación del hidrogel sobre el sustrato se lleva a cabo mediante agotamiento o impregnación con foulard.

Agotamiento

Los tejidos se sumergen en una solución de hidrogel. Las condiciones experimentales para el tratamiento pueden ser las siguientes:

- Relación de baño: entre 1/5 y 1/80 (g sustrato/ mL solución)
- Temperatura: 5-70 °C
- Tiempo de tratamiento: 1-50 minutos

Tras finalizar el tratamiento las muestras se escurren en un foulard a presión de 1-10 bar a la velocidad de 1 a 30 m/min

Impregnación con foulard

5

Los tejidos se impregnan en una solución de hidrogel y se escurren en un foulard a una presión de 1-10 bar y velocidad 3 a 30 m/min

Pretratamiento con plasma

10

El sustrato textil se puede pretratar con plasma con la finalidad de activar la superficie del sustrato textil. Se puede utilizar plasma de aire, nitrógeno o vapor de agua o cualquier combinación de los mismos pudiendo ser la presión de la cámara de reacción desde 100 Pa a presión atmosférica, la potencia de 10 a 500 W y el tiempo desde 10 segundos a 10 minutos. Por otro lado se puede llevar a cabo un post-tratamiento con luz ultravioleta tras la impregnación del tejido con el hidrogel con el objetivo de incrementar la adherencia de éste sobre el tejido.

15

20

La composición textil obtenida mediante el procedimiento descrito, posee una capacidad de adsorción de agua, a humedad relativa de 65%, aumentando un mínimo de un 20% con respecto al sustrato textil sin hidrogel.

25

Además, en dicha composición textil de la presente invención, el hidrogel permanece en el sustrato textil tras los ensayos de solidez al lavado y al frote realizados según las normas UNE-EN ISO 105-C06:1997/AC y UNE-EN ISO 12947-1 respectivamente.

30

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso de la composición para la elaboración de textiles médicos o cosméticos.

Según una realización preferida, los textiles médicos se usan para facilitar la cicatrización de heridas, para la liberación controlada de sustancias activas con soporte textil o para ingeniería de tejidos.

- 5 Otra realización preferida, se refiere al uso de la composición en materiales textiles en el cual el hidrogel está en forma de aerogel.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos,
10 ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

15

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Influencia del número de etapas de impregnación (a), pretratamiento con plasma (b) o post-tratamiento con radiación UV (c) en
20 el porcentaje de ganancia de peso.

Figura 2. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de tejido de poliamida tratado con el hidrogel según el método de 10 pasadas por los rodillos del foulard (a y b), 10+10 (c y d) 10+10+10 (e y f). El proceso de
25 impregnación se realizó en 1, 2 ó 3 etapas, (10), (10+10) y (10+10+10) respectivamente, dejando secar y acondicionar las muestras de tejido antes de cada impregnación, a 22°C y 50% de humedad relativa (%RH) durante un periodo de 48 horas como mínimo.

30 **Figura 3.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido de tejido de poliamida tratado con plasma de vapor de agua y posteriormente

impregnado con hidrogel de quitosano según 3 pasadas por los rodillos del foulard (a y b) o 10 pasadas por el foulard (c y d).

5 **Figura 4.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido de tejido de poliamida tratado con el hidrogel según el método de 3 pasadas por los rodillos del foulard posteriormente sometido a 1 h UV (a y b) o 3 h UV (c y d).

10 **Figura 5.** Isotermas de adsorción de tejido de poliamida no tratado y tratado con hidrogel de quitosano según los distintos métodos.

Figura 6. Contenido de agua al 95% de RH de muestras de tejidos sometidas a los diferentes tratamientos.

15 **Figura 7.** Espectros de alta resolución para el C_{1s} de las muestras NT y tratadas según los métodos 3+3+3 (a), 10+10+10 (b) y 10 + 3 horas de tratamiento con UV (c).

20 EJEMPLOS

A continuación se describen algunos ejemplos de aplicación del procedimiento descrito que se proporcionan a modo de ilustración y no tienen el propósito de limitar la presente invención.

25 **Ejemplo 1: Síntesis de hidrogeles de quitosano entrecruzado con genipina**

30 Se disolvió quitosano (1% p/p) en una solución de ácido acético (1% v/v) durante 24 h. Posteriormente se disolvió la genipina en solución reguladora de fosfato pH 7,4 (0,05 % p/p). La reacción entre el quitosano y la genipina tiene lugar tras mezclar ambas soluciones según la relación 1:1 p/p a temperatura ambiente.

Ejemplo 2: Síntesis de hidrogeles de quitosano entrecruzado con genipina

Se procedió como en el ejemplo 1 pero disolviendo 1% de genipina en agua.

5

Ejemplo 3: Síntesis de hidrogeles de quitosano entrecruzado con genipina

Se procedió como en el ejemplo 1 pero disolviendo 0,5% de genipina en tampón fosfato y manteniendo la temperatura a 40°C.

10

Ejemplo 4: Aplicación del hidrogel sobre el sustrato textil

El hidrogel se aplica mediante el método de agotamiento sobre el sustrato textil con una relación de baño 1/20 durante 20 minutos a 25°C y a continuación se escurre en un foulard.

15

Ejemplo 5: Aplicación del hidrogel sobre el sustrato textil

El hidrogel se aplica mediante el método de impregnación en un foulard realizando 3 pasadas por los rodillos y se deja secar a temperatura ambiente. El tejido impregnado según este método presenta una ganancia de peso, tras ser acondicionado, de 1,62%.

20

Ejemplo 6: Aplicación del hidrogel sobre el sustrato textil

El hidrogel se aplica según el ejemplo 5 pero realizando 10 pasadas por los rodillos del foulard. El tejido impregnado según este método presenta una ganancia de peso, tras ser acondicionado, de 2%.

25

Ejemplo 7: Aplicación del hidrogel sobre el sustrato textil

El hidrogel se aplica según el ejemplo 5 pero realizando el mismo proceso tres veces, acondicionando la muestra después de cada aplicación del hidrogel a 22°C y a 50% de humedad relativa durante un periodo mínimo de 48 horas. El tejido impregnado según este método presenta una ganancia de peso de 2,7%.

30

Ejemplo 8: Aplicación del hidrogel sobre el sustrato textil

El hidrogel se aplica según el ejemplo 6 pero realizando el mismo proceso tres veces acondicionando la muestra después de cada aplicación del hidrogel a 22°C y a 50% de humedad relativa durante un periodo mínimo de 48 horas. El tejido impregnado según este método presenta una ganancia de peso de 3,5%.

Ejemplo 9: Aplicación del hidrogel sobre el sustrato textil

El sustrato textil se somete a un pretratamiento con plasma de vapor de agua durante 2 minutos a una presión de 280 Pa y una potencia de 30 W. A continuación se aplica el hidrogel según el método de impregnación con foulard realizando 3 pasadas por los rodillos. El tejido impregnado según este método presenta una ganancia de peso tras ser acondicionado de 1,6%. Este tratamiento se realizó con la finalidad de incrementar la adherencia del hidrogel sobre el tejido.

Ejemplo 10: Aplicación del hidrogel sobre el sustrato textil

El hidrogel se aplica sobre el sustrato textil según el ejemplo 5 y posteriormente se somete a radiación UV durante 1 hora. El tejido impregnado según este método presenta una ganancia de peso tras ser acondicionado de 1,4%. Este tratamiento también se realizó con el objetivo de incrementar la adherencia del hidrogel sobre el tejido.

Ejemplo 11: Caracterización del tejido de poliamida funcionalizado con hidrogeles de quitosano

Este ejemplo muestra la caracterización de los tejidos impregnados con el hidrogel, mediante alguno o varios de los tratamientos mencionados en los ejemplos 4 a 10.

- Ganancia de peso

La Tabla 1 muestra la ganancia de peso de las muestras del tejido de

poliamida tras la aplicación del hidrogel y escurrido en el foulard y tras el acondicionamiento a 22°C y 50% humedad relativa.

- 5 La ganancia de peso de los tejidos tras el escurrido en el foulard es superior al 90% independientemente del tipo de tratamiento al cual haya sido sometido el tejido. Tras el acondicionamiento se puede observar que las muestras con mayor ganancia de peso son las que han sido impregnadas con el hidrogel en sucesivas ocasiones, ya sea según el método de 3 ó 10 pasadas por el foulard con una ganancia de peso de 2,74 y 3,48% respectivamente.
- 10

Método			Ganancia de peso (%)	
Pretratamiento	Pasadas foulard	Post-tratamiento	Foulard	Acondicionado
ninguno	3	ninguno	95,8 ± 2,2	1,62 ± 0,3
	3+3		98,8 ± 3,5	2,15 ± 0,4
	3+3+3		93,60 ± 2,0	2,74 ± 0,1
	10		91,31 ± 4,2	1,97 ± 0,3
	10+10		99,36 ± 3,5	1,75 ± 0,3
	10+10+10		93,09 ± 0,7	3,48 ± 0,6
plasma	3	ninguno	114,7 ± 1,2	1,6 ± 0,1
	10		110,90 ± 1,3	1,97 ± 0,2
ninguno	3	1 h UV	95,85 ± 5,3	1,43 ± 0,5
	10	1 h UV	101,97 ± 4,2	1,8 ± 0,6
	3	3 h UV	104,52 ± 8,6	1,45 ± 0,1
	10	3 h UV	97,58 ± 9,7	2,5 ± 1,0
3h UV	3	ninguno	51,77± 1	1,71±0,3
	10		47,92	2,08

Tabla 1: Ganancia de peso (%) de tejidos de poliamida impregnados con hidrogel de quitosano reticulado con genipina.

Al comparar la ganancia de peso según el método de 3 ó 10 pasadas por el foulard en 1, 2 ó 3 etapas, se observa que el tejido con mayor

- ganancia de peso es aquél que ha sido sometido a 10 pasadas por el foulard en tres ocasiones (Figura 1a). Respecto al pretratamiento con plasma no se observan diferencias en la ganancia de peso al compararlo con el tejido sometido a las mismas pasadas por el foulard (Figura 1b).
- 5 No obstante al comparar las muestras que han sido sometidas a 3 ó 10 pasadas, presentan una ganancia de peso ligeramente superior las que han sido sometidas a un mayor número de pasadas. El post-tratamiento con radiación UV tampoco influye en la ganancia de peso (Figura 1c).

- Análisis colorimétrico de tejido de poliamida tratado con hidrogel

- 10 Se realizó el análisis colorimétrico de las muestras tratadas con el hidrogel tras acondicionarlos a 22°C y 50% RH. En la Tabla 2 se muestra la diferencia de color de las muestras tratadas con el hidrogel de quitosano, respecto al tejido original. La muestra que presenta menor diferencia de color respecto a la no tratada es aquella que ha sido
- 15 pretratada con plasma de vapor de agua mientras que las muestras sometidas a un post-tratamiento con luz ultravioleta muestran mayor diferencia de color. No obstante, estos valores son inferiores a los de las muestras impregnadas con hidrogel según el método 3+3+3 que presenta una diferencia de color del 15,82.

Método			ΔE
Pretratamiento	Pasadas foulard	Post- tratamiento	
ninguno	3	ninguno	$4,22 \pm 0,10$
	3+3		$9,69 \pm 0,27$
	3+3+3		$15,82 \pm 0,31$
	10		$5,63 \pm 0,20$
	10+10		$13,65 \pm 0,22$
	10+10+10		$12,50 \pm 0,21$
plasma	3	ninguno	$4,363 \pm 0,274$
	10		$4,65 \pm 0,36$
ninguno	3	1 h UV	$8,75 \pm 0,38$
	10		$6,32 \pm 0,27$
	3	3 h UV	$6,56 \pm 0,97$
	10		$7,97 \pm 0,77$
3h UV	3	ninguno	6,33
	10		7,1

Tabla 2: Diferencia de color (ΔE) de muestras de tejido de poliamida tratados con hidrogel de quitosano reticulado con genipina.

- Control cualitativo de la presencia de quitosano en tejido de poliamida

- 5 Las muestras impregnadas con el hidrogel fueron tintadas con el colorante ácido Rojo Procian según el procedimiento indicado en el apartado Experimental. Ello se realizó con el fin de determinar si se producían diferencias en la concentración superficial de quitosano en las diferentes muestras. Posteriormente se midió la intensidad de color de
- 10 las muestras, determinándose el parámetro K/S a la longitud de onda de máxima absorción (520 nm).

Las muestras impregnadas con el hidrogel de quitosano presentan

- valores de K/S más elevados que la muestra no tratada poniendo de manifiesto la presencia del recubrimiento (Tabla 3). La muestra de tejido con mayor valor de K/S es la que ha sido impregnada con el hidrogel en sucesivas ocasiones. Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos en referencia a la ganancia peso ya que los que muestran mayor ganancia de peso son los que presentan un mayor valor de K/S, o sea intensidad de color.

Método			K/S
Pretratamiento	Pasadas foulard	Post-tratamiento	
NT			0,206
ninguno	3	ninguno	0,39
	3+3		0,90
	3+3+3		1,26
	10		$0,379 \pm 0,06$
	10+10		$1,146 \pm 0,02$
	10+10+10		$1,450 \pm 0,03$
plasma	3	ninguno	$0,61 \pm 0,07$
	10		$0,706 \pm 0,03$
ninguno	3	1 h UV	$0,549 \pm 0,05$
	10	1 h UV	$0,654 \pm 0,02$
	3	3 h UV	$0,777 \pm 0,04$
	10	3 h UV	0,564

Tabla 3: Valores de K/S de muestras de tejido de poliamida tratados con el hidrogel de quitosano reticulado con genipina.

10 - Determinación de la humectabilidad del tejido de poliamida tratado con hidrogel

Se determinó la humectabilidad de las muestras de poliamida tratadas con el hidrogel mediante el test de la gota.

Método			Tiempo de humectación (s)
Pretratamiento	Pasadas foulard	Post-tratamiento	
NT		ninguno	> 300
ninguno	3		30 ± 9
	3+3		1 ± 0
	3+3+3		$1,4 \pm 0,5$
	10		2 ± 0
	10+10		1 ± 0
	10+10+10		1 ± 0
plasma	3		1 ± 0
	10		1 ± 0
ninguno	3	1 h UV	—
	10	1 h UV	1 ± 0
	3	3 h UV	$2 \pm 1,5$
	10	3 h UV	—
3 h UV	3	ninguno	—
	10		1 ± 0

Tabla 4: Tiempo de humectación muestras de tejido de poliamida tratado con hidrogel de quitosano reticulado con genipina.

La mayoría de los tejidos impregnados con el hidrogel mejoran su humectabilidad de manera considerable ya que presentan tiempos de humectación inferiores a 5 segundos excepto el tejido sometido al tratamiento de 3 pasadas por el foulard que es superior y los tejidos tratados con radiación UV los cuales presentaban una gran variabilidad.

- Microscopía electrónica de barrido de tejido de poliamida tratado con el hidrogel

Se caracterizaron de microscopía electrónica de barrido las muestras después de los tratamientos con el fin de observar si se había producido

alguna modificación superficial en las fibras. A continuación se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido de muestras tratadas con el hidrogel de quitosano (Figuras 2-4). En todos los casos se puede observar la presencia de un film entre las fibras. No obstante mediante esta técnica no se pueden detectar las diferencias entre los distintos tratamientos.

- Efecto de la abrasión en tejido de poliamida tratado

Los ensayos de abrasión fueron realizados por según la norma UNE-EN ISO 12947-1. Posteriormente los tejidos fueron tintados con el colorante Rojo Procilan con el fin de determinar si el recubrimiento continuaba presente en el tejido tras la abrasión. Tal como se puede observar en la Tabla 5 los valores de K/S de los tejidos impregnados con el hidrogel según diferentes métodos son mayores que el valor de K/S del tejido no tratado poniendo de manifiesto que el recubrimiento continúa presente sobre el tejido tras la abrasión.

Método			K/S
Pretratamiento	Pasadas foulard	Post-tratamiento	
NT		ninguno	0,21
ninguno	3+3+3		$1,48 \pm 0,11$
plasma	10		$0,80 \pm 0,06$
ninguno	10	3h UV	$0,80 \pm 0,04$

Tabla 5: Valores de K/S de tejidos de poliamida tratados con el hidrogel de quitosano reticulado con genipina tras los ensayos de abrasión.

- Solidez al frote y al lavado

Los ensayos de solidez al frote y al lavado fueron realizados según las normas UNE-EN ISO 105-X12 y UNE-EN ISO 105-C06:1997/AC respectivamente. Tras los ensayos de solidez los tejidos fueron tintados

con el colorante Rojo Procilan y se midieron los valores de K/S relativos a la intensidad de color. Los resultados muestran que no se elimina el recubrimiento tras los ensayos de solidez ya que los tejidos impregnados con el hidrogel de quitosano presentan valores de K/S mayores que el tejido no tratado (Tabla 6).

Método			K/S	Solidez al frote K/S		Solidez al lavado K/S
Pretrata- miento	Pasadas foulard	Post- tratamiento		Descarga en mojado	Descarga en seco	
NT			0,21			
plasma	10	ninguno	0,71 ± 0,03	0,70 ± 0,04	0,71 ± 0,05	1,07
ninguno	10	3h UV	0,56	0,75 ± 0,02	0,81 ± 0,002	0,71

Tabla 6: Valores de K/S de tejidos de poliamida tratados con el hidrogel de quitosano reticulado con genipina tras los ensayos solidez al frote y al lavado.

10 **-Termogravimetría de adsorción de vapor de agua (TG-DVS) en tejidos tratados**

La capacidad de adsorción de agua es una característica muy importante en los tejidos que están en contacto con el cuerpo humano ya que proporcionan sensación de confort.

15 Se realizaron las isotermas de adsorción y desorción de vapor de agua de los tejidos impregnados con el hidrogel de quitosano. Además los resultados se ajustaron al modelo GAB con el fin de analizar las variaciones en la capacidad de adsorción de los tejidos de poliamida impregnados con el hidrogel de quitosano según los distintos métodos de impregnación.

La Figura 5 muestra las isotermas de adsorción de los tejidos de poliamida no tratado y tratado con el hidrogel de quitosano según el método 3+3+3. Como se puede observar la adsorción de agua es mayor en el tejido que presenta el recubrimiento con el hidrogel respecto al
5 tejido no tratado, ya que para una humedad relativa del 65% el contenido en humedad incrementa un 30%.

Cuando se utiliza el método de impregnación 10+10+10 la capacidad de adsorción de agua es mayor que en el caso anterior ya que en esta ocasión el contenido en humedad a 65% es un 47% superior al del tejido
10 no tratado (Figura 5).

En los tejidos pretratados con plasma de vapor de agua y posteriormente impregnados con hidrogel ya sea con 3 ó 10 pasadas por el foulard, el contenido en humedad es mayor que en el tejido no tratado (Figura 5).

Tal y como se muestra en la Figura 5 los tejidos con el recubrimiento con el hidrogel de quitosano presentan mayor contenido en agua que el tejido
15 no tratado siendo estas diferencias más notables a humedades relativas elevadas.

En la Figura 6 se presenta un diagrama de barras con el contenido en agua de las distintas muestras de tejido a una humedad relativa del 95%.

Al ajustar los resultados experimentales de adsorción de la muestra de tejido no tratada e impregnada con el hidrogel de quitosano según los distintos tratamientos al modelo GAB [Blahovec et al., Food Bioprocess Technol, 1:82-90, 2008] se obtuvo la capacidad de la monocapa (W_m) y las constantes C y K (Tabla 7).
20

La capacidad de la monocapa W_m es la actividad de agua expresada como presión de vapor relativa p/p_0 , donde p_0 es la presión de vapor saturada. La C es la constante de energía relacionada con la diferencia entre la entalpía libre de las moléculas de agua en estado líquido puro y
25

en la monocapa. La constante K es la relación entre la presión de vapor estándar del líquido y la presión de vapor del sorbato en la segunda capa y superiores.

La capacidad de la monocapa (W_m) es mayor en la muestra no tratada respecto a las muestras con recubrimiento mientras que la constante K es mayor en las muestras que presentan el recubrimiento, hecho que indica que la afinidad del agua por la primera monocapa es superior en la muestra no tratada mientras que en las muestras con el recubrimiento la afinidad del agua es mayor en las capas superiores respecto a la primera monocapa.

	W_m	C	K	R^2
NT	0,074	4,61	0,14	0,996
3+3+3	0,039	2,57	0,52	0,999
10+10+10	0,022	3,88	0,81	0,998
plasma + 3	0,024	2,95	0,81	0,999
plasma + 10	0,025	2,69	0,82	0,998
3h UV+ 3	0,029	2,16	0,77	0,999

Tabla 7: Constantes C, K y coeficiente de regresión obtenidos del ajuste GAB.

- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se basa en la emisión de fotoelectrones por parte de los átomos de la superficie de un material al ser excitados por un haz monocromático de rayos X. Estos fotoelectrones son emitidos con una energía cinética que está relacionada con la energía de enlace. El análisis espectral de la emisión fotoelectrónica constituye un análisis elemental que describe la forma química de los átomos de superficie.

Mediante esta técnica se evaluaron los cambios químicos a nivel de

superficie de las fibras de tejido de poliamida tras la incorporación del hidrogel. La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X permite analizar las capas más externas de la superficie a una profundidad de 10 nm.

La Tabla 8 muestra que la relación O/N aumenta en las muestras con el recubrimiento con el hidrogel de quitosano respecto al tejido no tratado. El aumento de la relación O/N respecto a la muestra no tratada indica la presencia del recubrimiento del hidrogel sobre las muestras tratadas ya que la relación O/N teórica del recubrimiento del hidrogel de quitosano es 4.

	C	O	N	C/N	C/O	O/N
NT	70,9	15,6	6,5	10,9	4,6	2,4
3+3+3	69,3	21,0	6,2	11,3	3,3	3,4
10+10+10	71,9	20,0	6,1	11,8	3,6	3,3
10+3hUV	67,2	21,1	5,4	12,5	3,2	3,9

Tabla 8: Composición elemental (%) y relaciones C/N, C/O y O/N

Con la finalidad de obtener información más detallada de la composición química superficial de los tejidos de poliamida se realizaron los espectros de alta resolución para el C_{1s} de las muestras no tratada y tratadas con hidrogel de quitosano (Figura 7) y se analizaron las diferentes funcionalidades del carbono. Se observa un incremento de los grupos OH debido a la presencia del hidrogel de quitosano.

En la Tabla 9 se muestran las posiciones de los picos descritos en la literatura para las diferentes funcionalidades del carbono.

Funcionalidad	Energía de enlace (eV)
C-C, C-H	285
C-OH, C-O, C-N	286,7
O-C-O, C=O	288.6
O-C=O, N-C=O	289.3

Tabla 9: Energías de enlace asociadas a las diferentes funcionalidades del carbono.

REIVINDICACIONES

1. Composición textil que comprende los siguientes elementos:
 - i. un hidrogel que comprende:
 - i. un polímero de quitosano;
 - 5 ii. un agente entrecruzante seleccionado del grupo formado por monoterpenos bicíclicos; y
 - iii. agua;
 - ii. un sustrato textil.
- 10 2. Composición textil según la reivindicación 1, donde el agente entrecruzante es genipina.
3. Composición textil según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde los componentes del hidrogel están en la siguiente proporción:
 - 15 i. polímero de quitosano, entre 0,1 y 5% en peso; preferentemente entre 0,3 y 0,7%.
 - ii. agente entrecruzante entre 0,001% y 1% en peso, preferentemente entre 0,01 y 0,05%.
 - iii. agua entre 94 y 99,99% en peso, preferentemente superiores a
 - 20 99%.
4. Composición textil según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde adicionalmente el hidrogel contiene una sustancia activa que se libera del mismo y que tiene propiedades cosméticas o
- 25 farmacéuticas y se selecciona del grupo formado por hormonas, péptidos, proteínas, fármacos, compuestos lipídicos o lipofílicos, compuestos hidrofílicos, compuestos de ácidos nucleicos o nucleótidos o cualquier combinación de las mismas.

5. Composición textil según la reivindicación 1, donde el sustrato textil se selecciona del grupo formado materiales textiles de naturaleza vegetal, animal, sintética o cualquier combinación de las mismas.
- 5 6. Composición textil según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el sustrato textil se selecciona del grupo formado por lino, algodón, esparto, lana, seda, nailon, poliéster, poliamida o cualquier combinación de las mismas, preferiblemente el sustrato textil se selecciona entre algodón, lino, lana, poliamida y poliéster.
- 10 7. Composición textil según la reivindicación 1, donde los componentes tienen las siguientes proporciones:
 - a. hidrogel en un 0,02 a 10%, preferiblemente en un 1 a 5%.
 - b. sustrato textil en un 99,98 a 90%, preferiblemente en un 99 a 95%.
- 15 8. Procedimiento para la elaboración de la composición de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende las siguientes etapas:
 - i. síntesis del hidrogel; y
 - ii. aplicación del hidrogel sobre el sustrato textil.
- 20 9. Procedimiento según la reivindicación 8, donde la síntesis del hidrogel comprende las siguientes etapas:
 - a. mezcla de una disolución de quitosano con una disolución de agente entrecruzante;y
 - 25 b. formación del hidrogel por entrecruzamiento del polímero.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, donde la aplicación del hidrogel sobre el sustrato textil se lleva a cabo mediante el método de agotamiento o el de impregnación con foulard.
- 30 11. Procedimiento según la reivindicación 10, donde el sustrato textil ha sido previamente tratado con plasma.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 y 11, donde tras la aplicación del hidrogel sobre el polímero textil se lleva a cabo un post-tratamiento con luz ultravioleta.
- 5
13. Uso de la composición textil de las reivindicaciones 1 a 7 para la elaboración de textiles médicos o cosméticos.
- 10
14. Uso de la composición textil según la reivindicación 13, para facilitar la cicatrización de heridas, para la liberación controlada de sustancias activas con soporte textil o para ingeniería de tejidos.

1/9

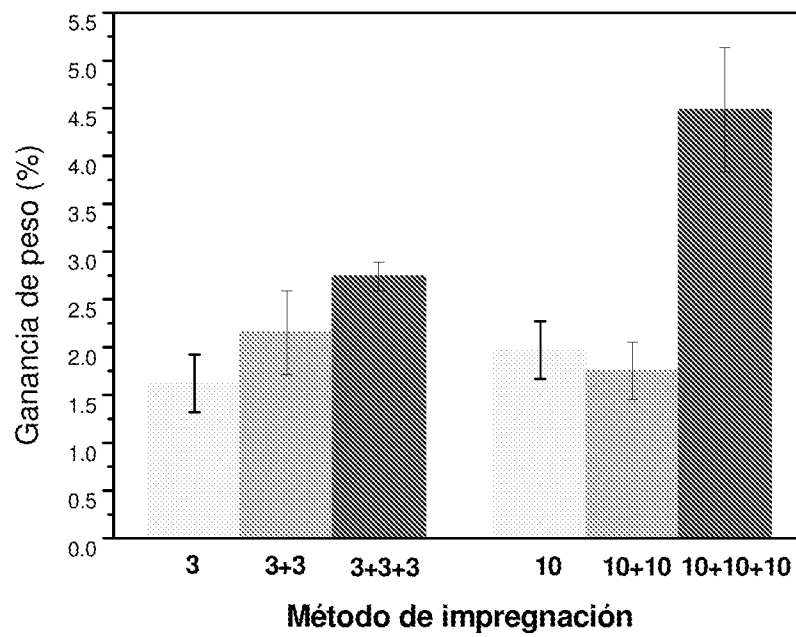


Figura 1a

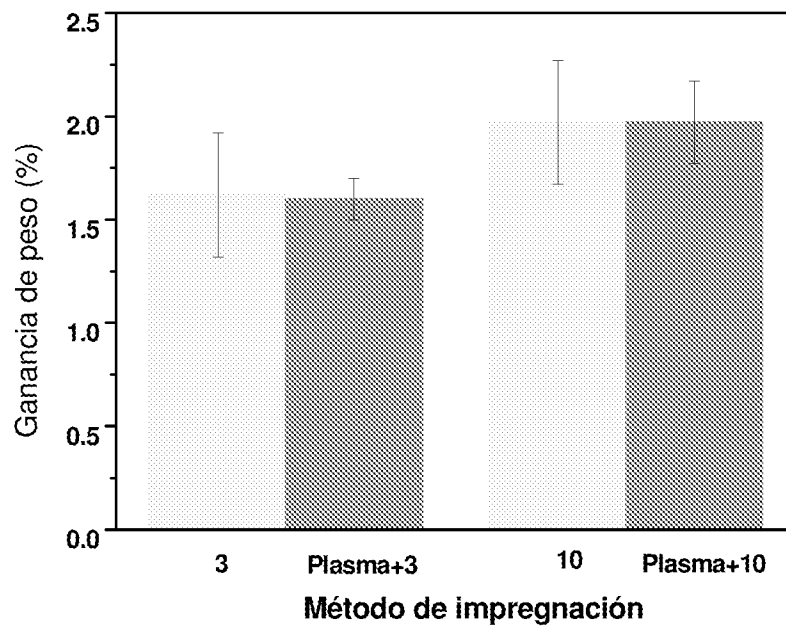


Figura 1b

2/9

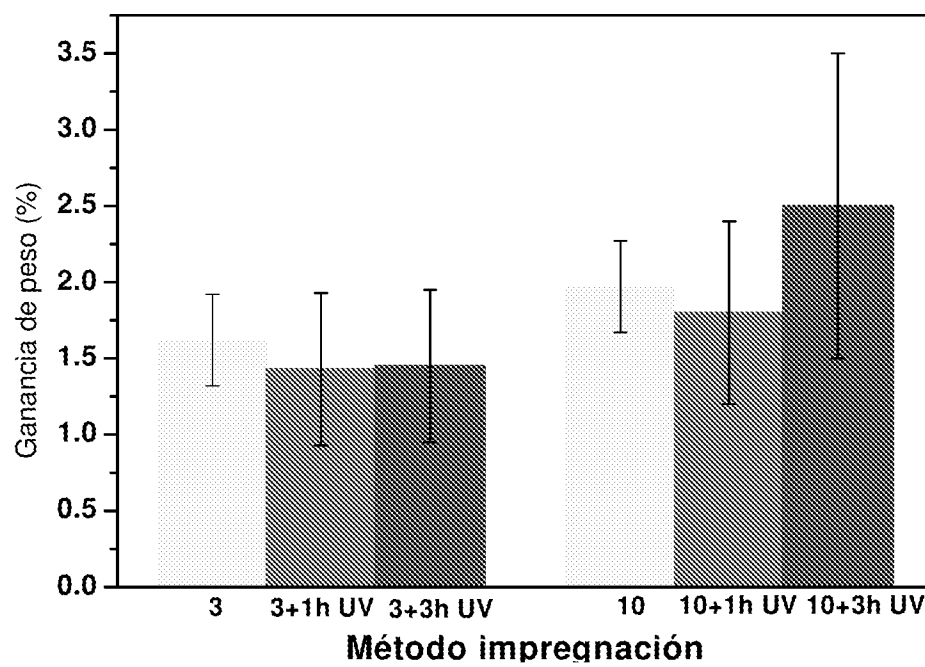


Figura 1c

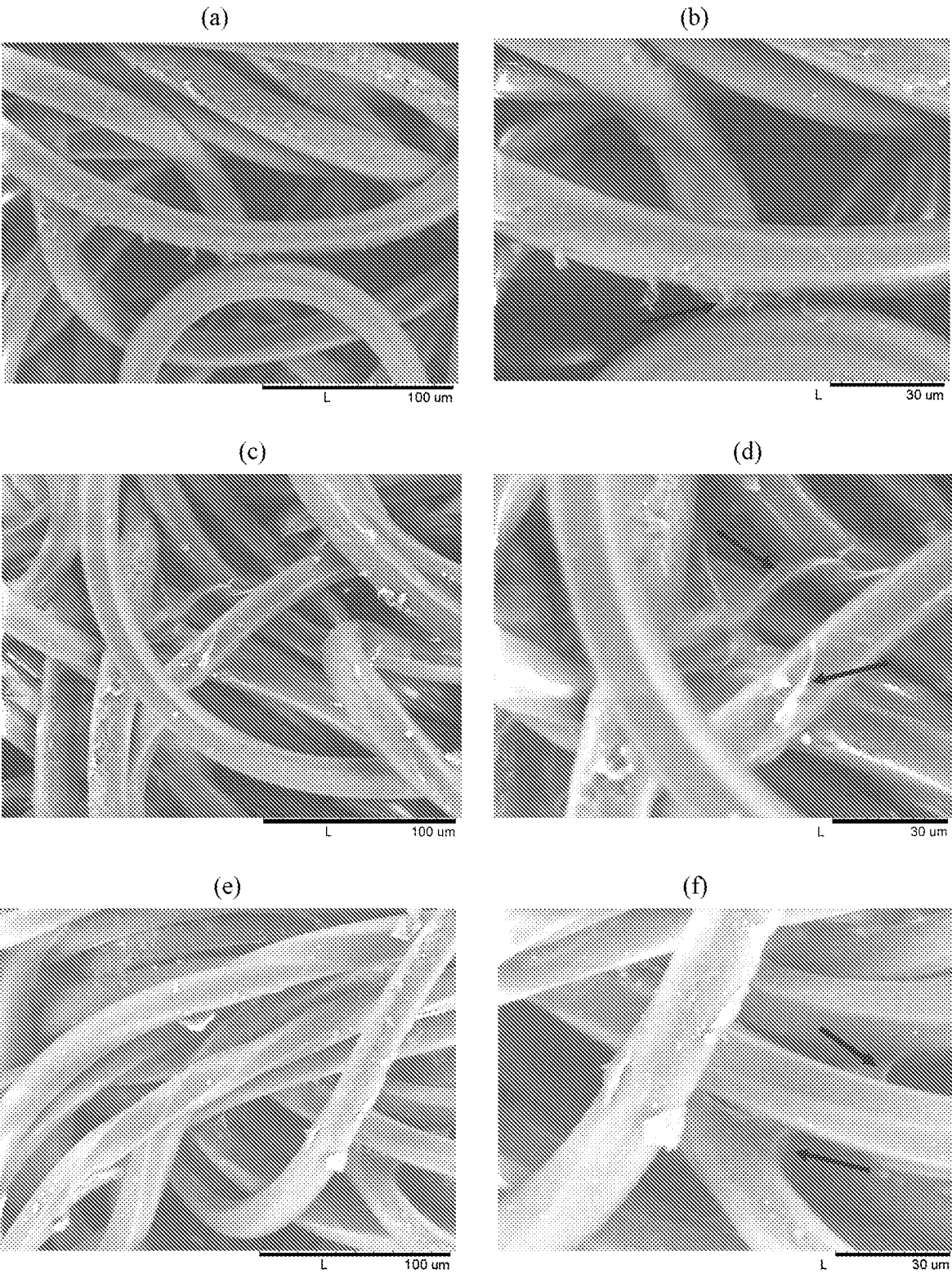


Figura 2

4/9

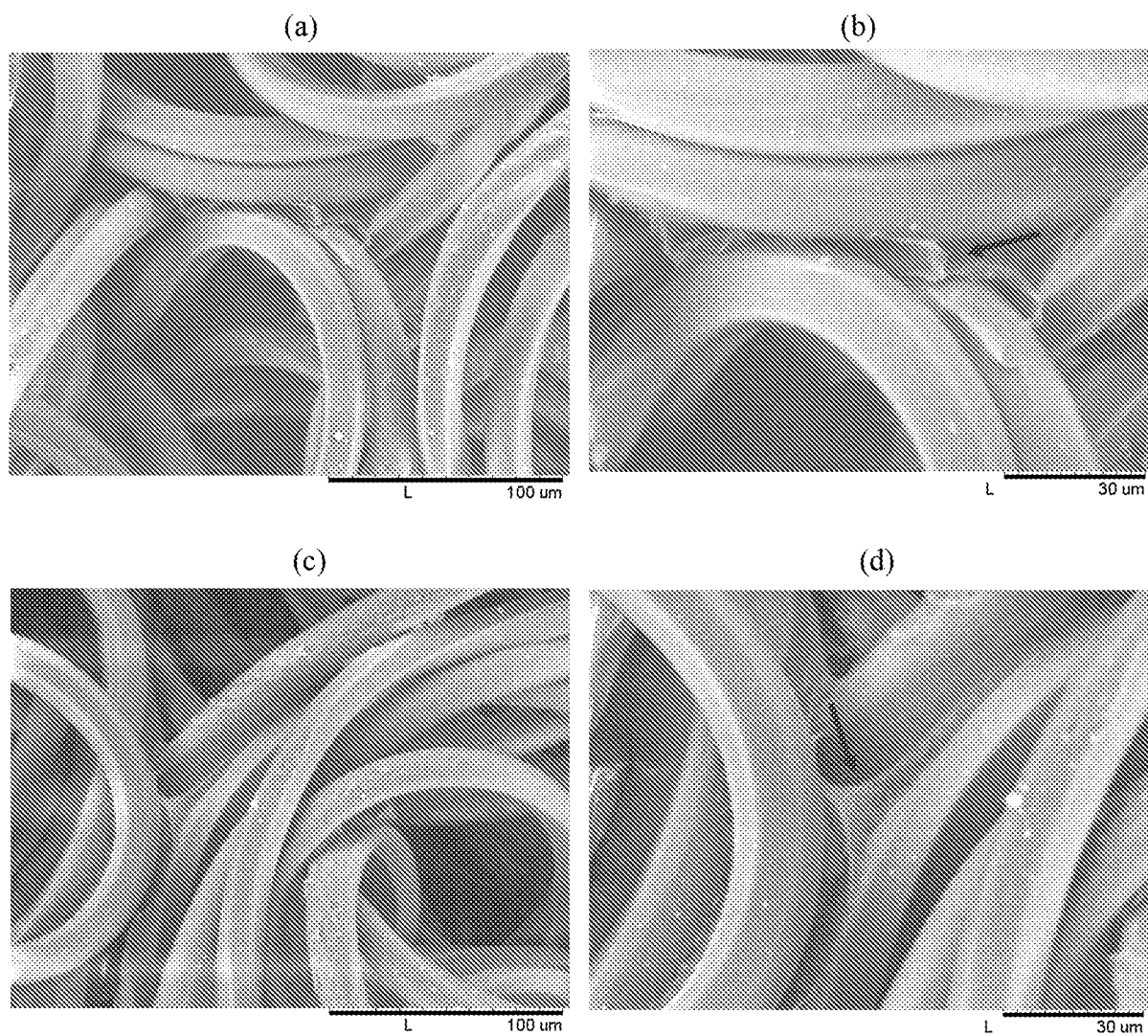


Figura 3

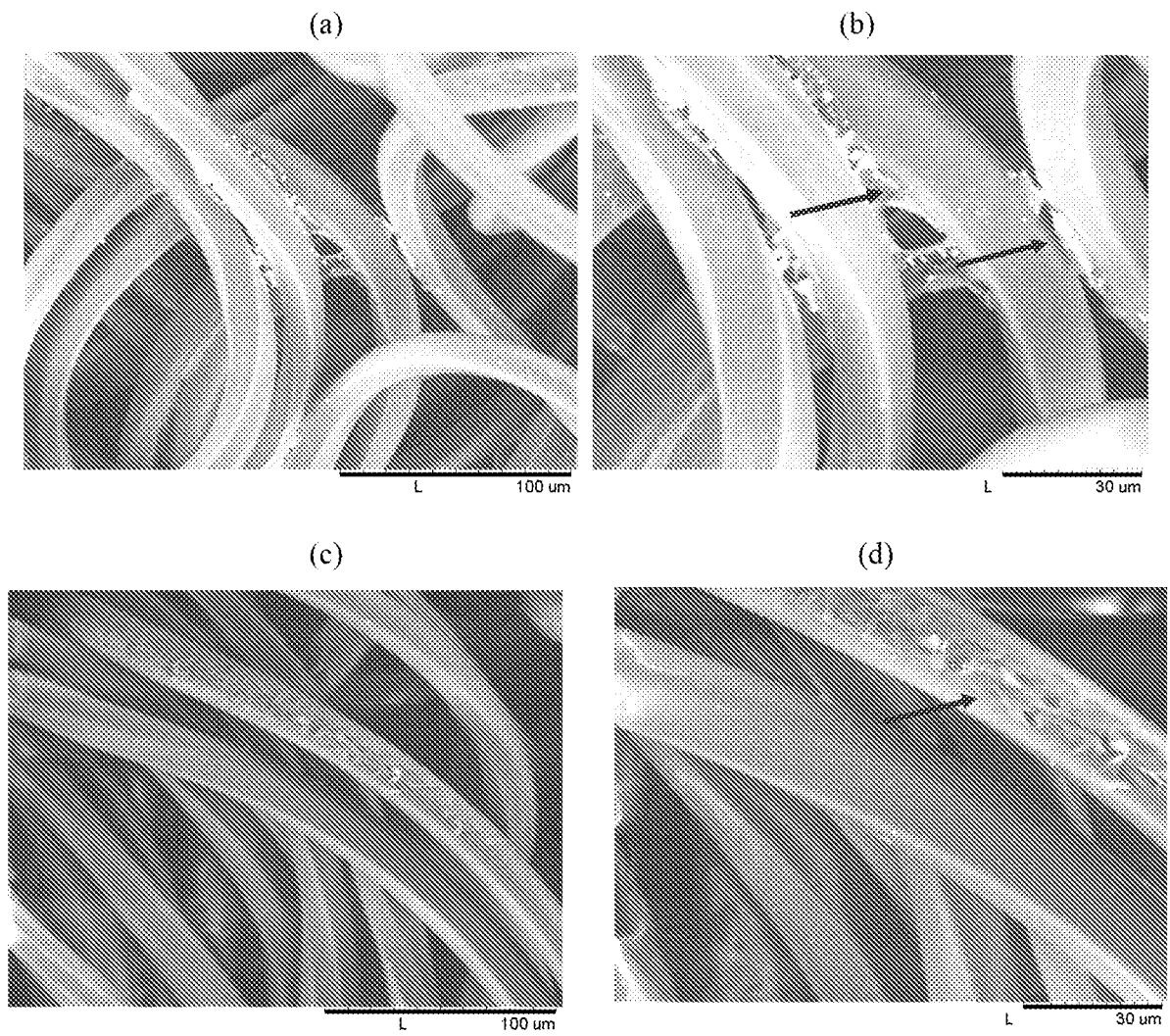


Figura 4

6/9

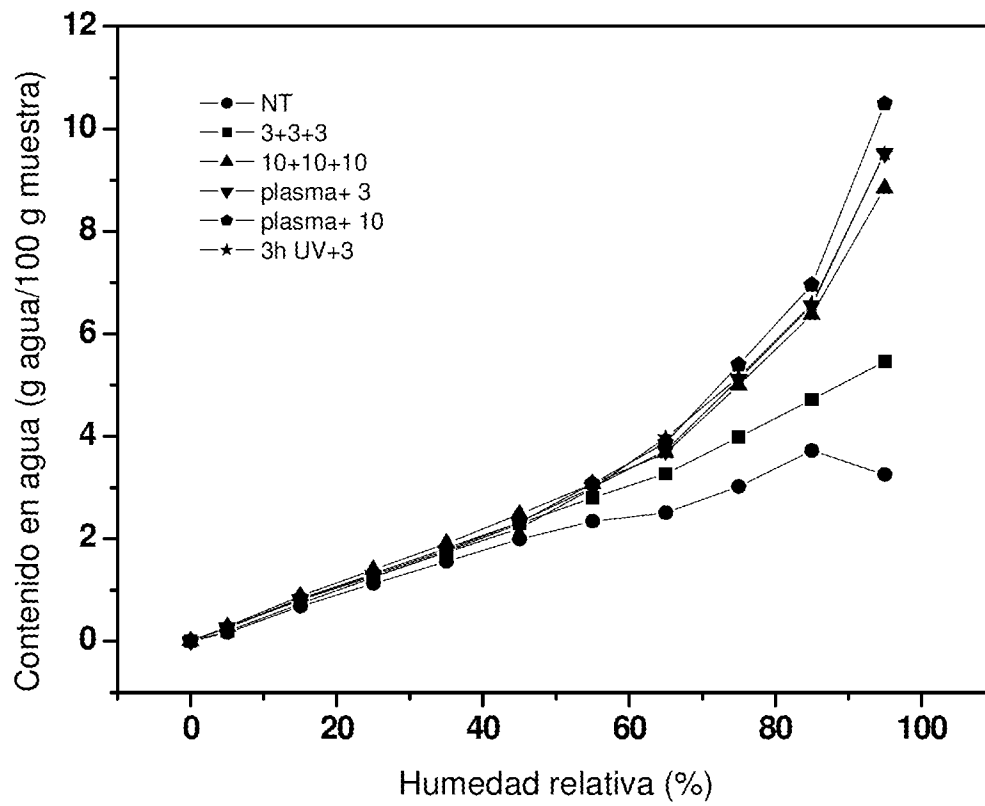


Figura 5

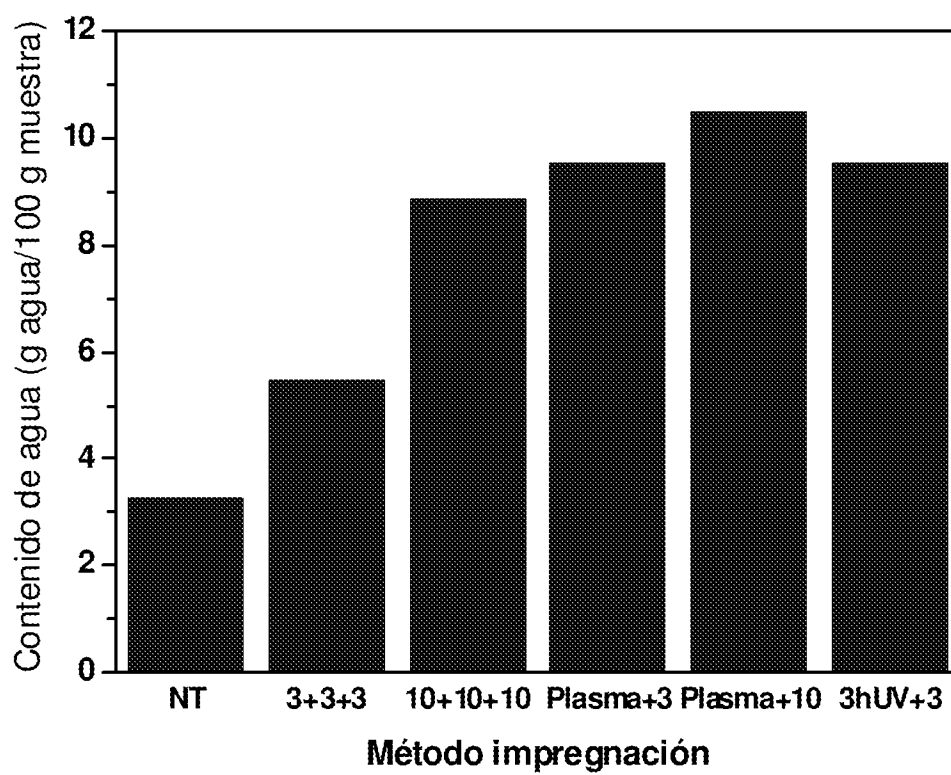


Figura 6

8/9

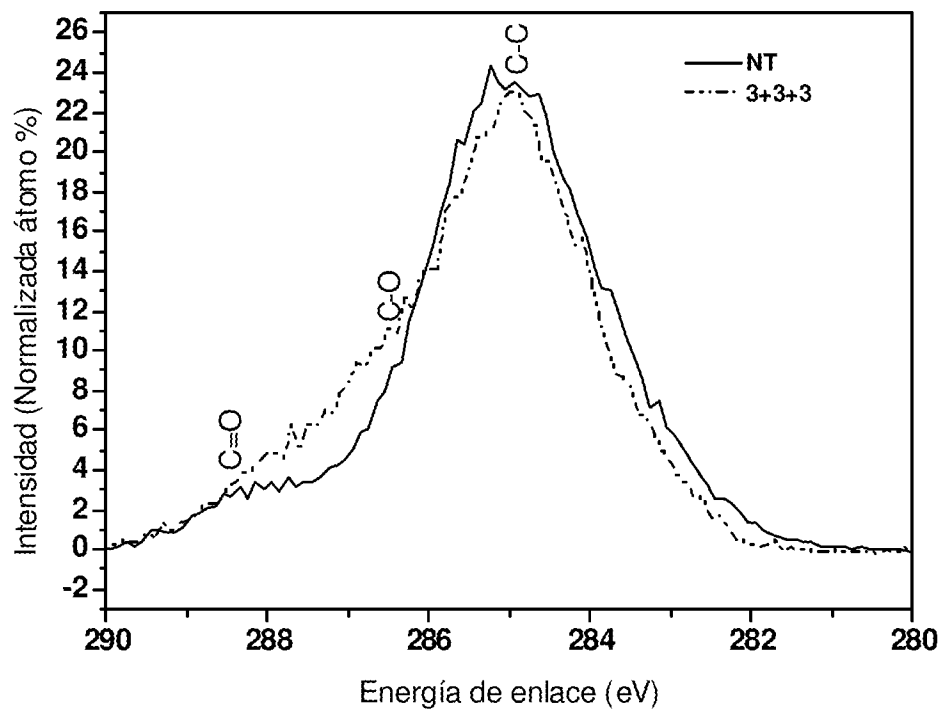


Figura 7a

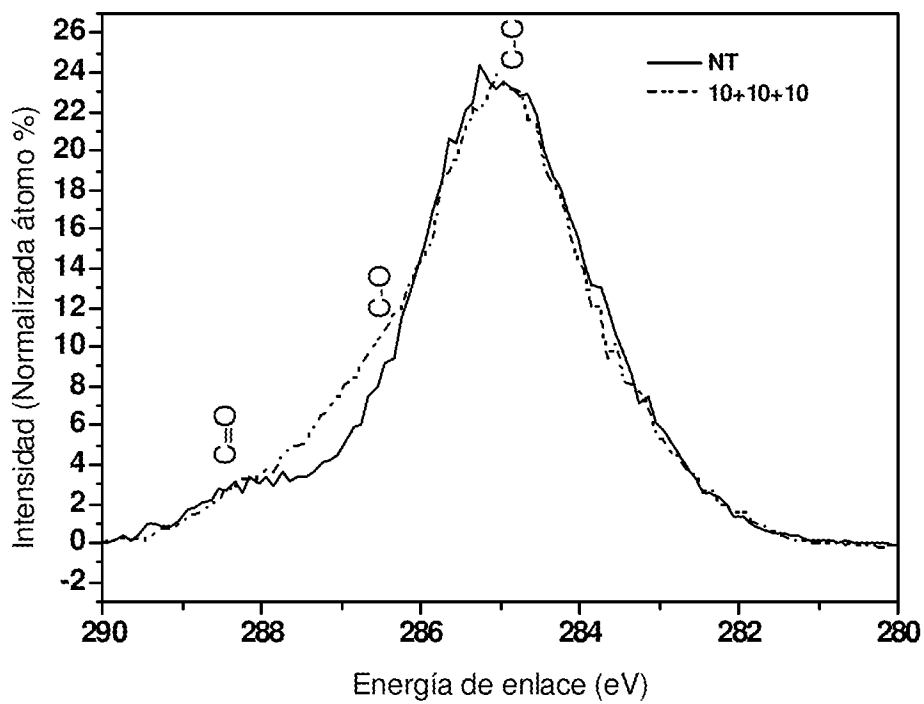


Figura 7b

9/9

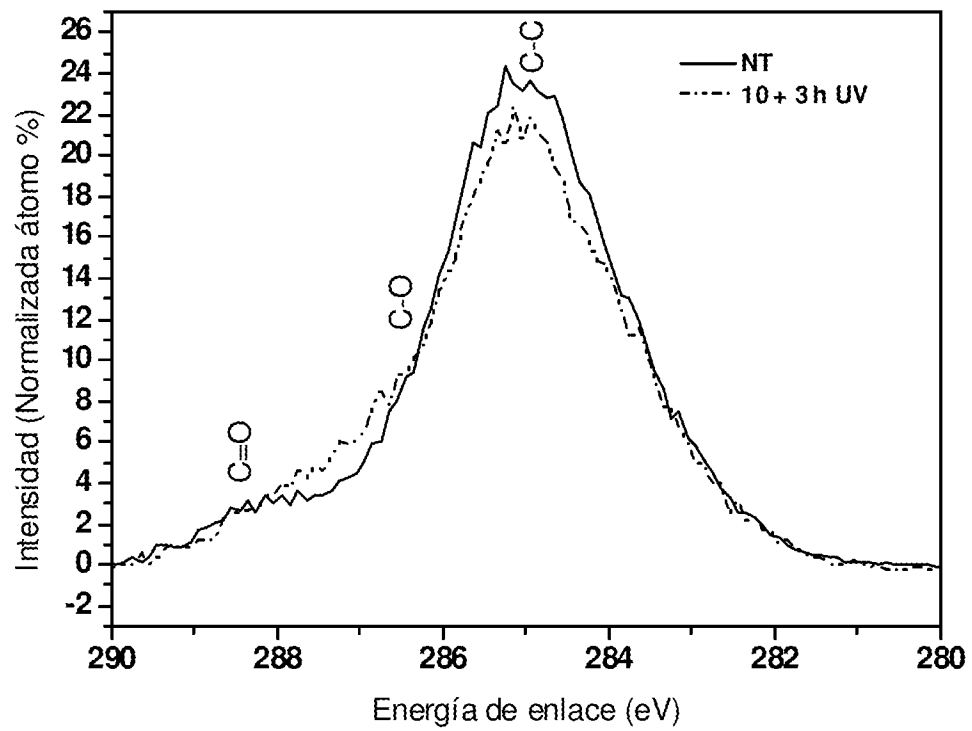


Figura 7c

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2011/070216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61L15/28 (2006.01)

D06M15/03 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61L, D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LIU et al, Novel wound dressing of non-woven Fabric coated with genipin-crosslinked chitosan and BletillaStriata herbal extract, Journal of medical and biological engineering, 29, (2) 60-67, 2009	1,2,4,5,8,9,13 y 14
X	LIU et al, Evaluation of a non-woven fabric coated with a chitosan bi-layer composite for wound dressing, Macromolecular Bioscience, 8, páginas432-440, 2008	1,2,5,8,9,13 y 14
A	ES 2239353 T3 (COGNIS IP MANAGEMENT GMBH) 16/09/2005,	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17/06/2011

Date of mailing of the international search report
(08/08/2011)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
M. Ojanguren Fernández

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3498468

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2011/070216

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
ES2239353 T	16.09.2005	WO9817245 A	30.04.1998
		DE19643066 AC	30.04.1998
		EP0939617 AB	08.09.1999
		EP19970912172	10.10.1997
		JP2001502678 T	27.02.2001
		JP3946263B2 B	18.07.2007
		AT291415 T	15.04.2005
-----	-----	-----	-----

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2011/070216

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

A61L15/28 (2006.01)

D06M15/03 (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

A61L, D06M

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	LIU et al, Novel wound dressing of non-woven Fabric coated with genipin-crosslinked chitosan and BletillaStriata herbal extract, Journal of medical and biological engineering, 29, (2) 60-67, 2009	1,2,4,5,8,9,13 y 14
X	LIU et al, Evaluation of a non-woven fabric coated with a chitosan bi-layer composite for wound dressing, Macromolecular Bioscience, 8, páginas432-440, 2008	1,2,5,8,9,13 y 14
A	ES 2239353 T3 (COGNIS IP MANAGEMENT GMBH) 16/09/2005,	1-14

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
17/06/2011

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
08 AGOSTO-2011 (08/08/2011)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
M. Ojanguren Fernández
Nº de teléfono 91 3498468

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2011/070216

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
ES2239353 T	16.09.2005	WO9817245 A	30.04.1998
		DE19643066 AC	30.04.1998
		EP0939617 AB	08.09.1999
		EP19970912172	10.10.1997
		JP2001502678 T	27.02.2001
		JP3946263B2 B	18.07.2007
		AT291415 T	15.04.2005
-----	-----	-----	-----