

Empresa/s:

DESARROLLO DEL GRAFTING / LONZA en colaboración con LEITAT Technological Centre

Nombre y dirección de los autores (empresa):

Ana M^a Lozano Carreño (Desarrollo del Grafting, S.L.)

Mónica Arnautu (Desarrollo del Grafting, S.L.)

Lorenzo Bautista (Leitat Technological Centre)

Meritxell de la Varga (Leitat Technological Centre)

Título de la comunicación:

Textiles con propiedades antimicrobianas obtenidas por tratamiento por polimerización con monómeros bifuncionales derivados de amonios cuaternarios

Textiles with antimicrobial properties obtained by polymerization treatment with bifunctional monomers derived from quaternary ammonium compounds.

TEXTILES CON PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS OBTENIDOS POR TRATAMIENTO POR POLIMERIZACIÓN CON MONÓMEROS BIFUNCIONALES DERIVADOS DE AMONIOS CUATERNARIOS

1. Introducción

Presentación de la empresa

DESARROLLO DEL GRAFTING (DDG) es una empresa que centra su actividad en la investigación y desarrollo de una tecnología de tratamiento de superficies por polimerización térmica o fotoquímica de monómeros bifuncionales con propiedades antimicrobianas, en aplicaciones diversas, tales como textiles, paneles de melamina, revestimientos de suelo (epoxi, acrílico y PVC), sanitarios, polvos minerales y de poliamida, plásticos (polietileno, polipropileno), etc.. En todos los casos, el objetivo es unir un monómero bifuncional mediante enlace covalente con grupos funcionales reactivos del material, aportándole propiedades antimicrobianas duraderas o definitivas sin riesgo de migración de la función activa.

La empresa cuenta con un capital mayoritario español y mantiene una colaboración científica estrecha con un centro de investigación que tiene una amplia experiencia en el diseño de polímeros germicidas. DDG tiene una inversión elevada en I+D, y colabora con otros centros de investigación nacionales (Centro Tecnológico LEITAT, Universidad de Barcelona, ...).

DDG es propietaria de la patente para la tecnología de tratamiento por fotopolimerización (noviembre de 2001), mediante la utilización de un monómero antigérmico de naturaleza acrílica. También es copropietario de una patente para el tratamiento de polvos de poliamida y de sílice con monómeros antimicrobianos.

DDG colabora con LONZA y recientemente ha firmado un contrato de licencia de explotación de la patente de la tecnología para aplicaciones por fotopolimerización.

Estrategia

La empresa basa su estrategia en desarrollar **protocolos de aplicación** en colaboración estrecha con el *partner* industrial para el que se desarrolla dicha aplicación, con el objetivo de estudiar la viabilidad real y práctica de las aplicaciones.

Estos protocolos, para cada aplicación que la empresa desarrolla, se estructuran en tres etapas o fases:

1. Fase de viabilidad: laboratorio de I+D

Diseño de las formulaciones y optimización de las condiciones de tratamiento. Tests previos de eficacia microbiológica y determinación de

propiedades fisicoquímicas.

2. Fase de desarrollo: estudios piloto

En esta fase se determinan las condiciones de uso, en colaboración con el cliente industrial, y se verifica la adecuación de las condiciones de tratamiento: durabilidad y resistencia a productos químicos y operaciones físicas.

3. Fase de industrialización: tests in situ

En esta fase se determina cómo el producto o artículo tratado se comporta en una aplicación real. La empresa, en colaboración con el *partner* industrial, establece los equipos específicos previsibles, y efectúa la fabricación de lotes a escala piloto.

Tecnología: Objetivo, principio y aplicaciones

El objetivo común de todos los proyectos en desarrollo es el diseño de un nuevo tratamiento germicida sobre diversas superficies para incorporar monómeros bifuncionales. Estos monómeros son moléculas con dos tipos de funciones químicas:

- Una función que le permite polimerizar o copolimerizar (función hidroxilo o metacrílica), y
- Una función que aporta la propiedad germicida, y que deriva de un amonio cuaternario (representado en verde en las estructuras siguientes). Es esta función la que actúa frente a las bacterias. Las moléculas germicidas quedan químicamente unidas al soporte, de manera que no pueden difundirse en el medio.

En la figura siguiente se representa la estructura del monómero que se utiliza para la aplicación textil.

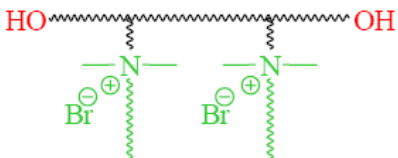
Estructura monómero	Características
	Contiene dos funciones alcohol (en rojo) que le permiten reaccionar por policondensación. Al tener dos sitios reactivos, puede formar redes poliméricas reticuladas con otros productos reactivos de la formulación.

Fig. 1 Representación de la estructura de un monómero bifuncional

Las moléculas activas quedan químicamente unidas al soporte, de manera que no pueden difundirse en el medio.

La finalidad del tratamiento es evitar la proliferación de bacterias y hongos en los productos (en este caso, textiles), evitando su degradación y el crecimiento de microorganismos potencialmente patógenos en su superficie, que puedan generar infecciones en las personas y favorecer la propagación de las enfermedades por contaminación entre individuos.

La acción antimicrobiana se produce por contacto. Este mecanismo de acción es más respetuoso con el medio ambiente que los tratamientos convencionales con desinfectantes líquidos que actúan por difusión.

Este concepto puede ser adaptado a varias aplicaciones, y los monómeros germicidas se formulan especialmente en asociación con el cliente que será el usuario final.

El desarrollo de la aplicación de la tecnología se realiza en colaboración con el *partner* industrial para adaptarlo a sus necesidades, teniendo en cuenta parámetros como: propiedades del producto final (físicas, eficacia microbiológica), aspecto, limitaciones del proceso productivo y aplicación, entre otras.

Tratamiento de textiles

Objetivo

- ♦ Aumentar la vida útil de los tejidos, evitando la proliferación de bacterias en superficie: conservación del material contra la degradación por microorganismos, mantenimiento de propiedades estéticas y de confort mediante la prevención de cambios como manchas, apariencia y generación de mal olor.
- ♦ Evitar las infecciones a causa de la proliferación de microorganismos nocivos: control de patógenos humanos en la superficie del tejido (uso doméstico y en áreas públicas, reducción de las infecciones de heridas o infecciones nosocomiales (contaminación cruzada) (en hospitales).

Tratamiento

- ♦ Los tejidos se tratan en un foulard que contiene una solución acuosa del monómero germicida y un agente de injerto.
- ♦ Con los tejidos del algodón, este agente reacciona con los grupos hidroxilo de la celulosa y con el monómero; en el caso de los tejidos de PES, se deposita sobre la superficie textil formando un recubrimiento alrededor de las fibras.
- ♦ Con ésta técnica se obtiene un tejido con una actividad germicida permanente.

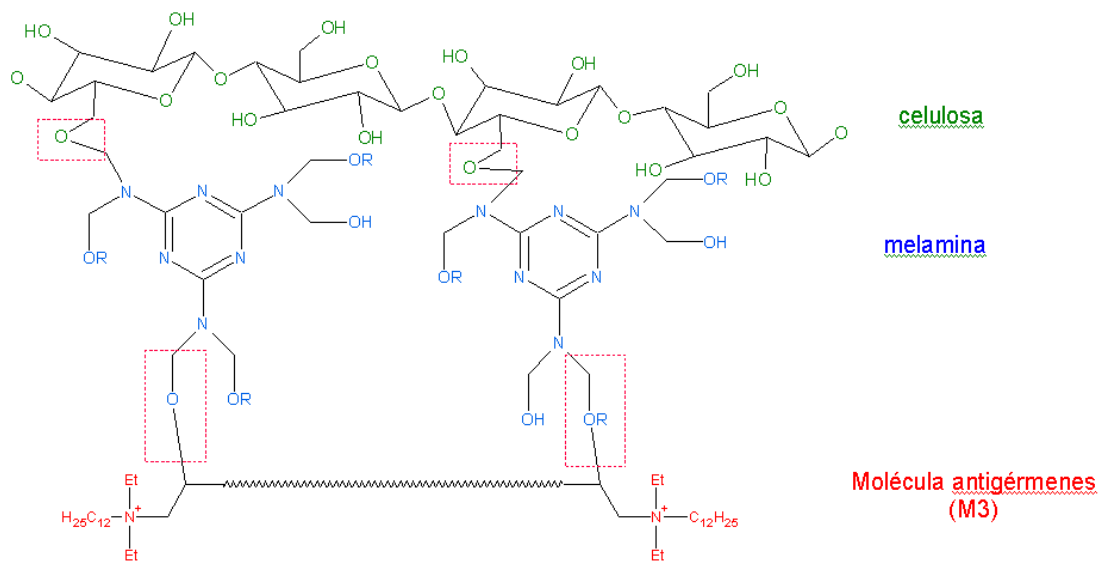


Fig. 2 Representación del enlace M3-melamina-celulosa

Características y aplicaciones

Los textiles tratados con la metodología DDG presentan las siguientes características:

- ◆ Eficacia probada frente microorganismos potencialmente patógenos
- ◆ Durabilidad al lavado (hasta 25 lavados a 30°C, hasta 80°C en algunos casos)
- ◆ Actividad selectiva frente a microorganismos no deseables
- ◆ No produce efectos perjudiciales en el fabricante, usuario o medio ambiente
- ◆ Compatibilidad con los procesos químicos
- ◆ Fácil y rápida aplicación
- ◆ Las propiedades fisicoquímicas del tejido no se ven deterioradas
- ◆ Resistencia a fluidos corporales

Aplicaciones:

- ◆ Medicina e higiene: toallas, compresas o pañuelos, sábanas, batas de cirujanos,...
- ◆ Deporte/tiempo libre: camisetas, calcetines, guantes, gorras de béisbol, chándales, etc...
- ◆ Calzado: forros, plantillas
- ◆ EPI (Equipos de Protección Individual): guantes, cascos, capa interior de armillas,...

- ♦ Interiores: tapicería (hogar, transporte, etc.), recubrimiento de suelo, filtros, fundas de asientos en aviones, ...
- ♦ Ropa interior
- ♦ Hostelería/Hogar: sábanas, paños de cocina, bayetas, ...

2. Materiales y métodos

➤ Metodología del estudio

El estudio realizado se ha estructurado en las etapas siguientes:

Definición de las metodologías de aplicación de los productos antibacterianos sobre tejidos. Protocolos de ensayo de bacterias sobre productos textiles.

Esta etapa ha consistido en

- Definir las metodologías de aplicación de los productos antibacterianos sobre los tejidos
- Evaluar y definir las variables a optimizar
- Seleccionar los protocolos de ensayo

Realización de los tratamientos bactericidas sobre los tejidos (prototipos). Desarrollo de la metodología.

El tratamiento ha consistido en realizar un recubrimiento del tejido utilizando una formulación basada en un nuevo monómero bifuncional con propiedades antibacterianas. Este monómero posee un amonio cuaternario que se encuentra enlazada químicamente a las macromoléculas de celulosa a través de la utilización de melamina como *spacer* (Fig. 2). Por lo tanto, se consigue obtener un acabado antibacteriano permanente.

La metodología llevada a cabo consiste en impregnar los tejidos en un baño que contiene una mezcla de melamina y monómero, eliminar el contenido en agua sobrante (secado) y posteriormente fijar el producto de acabado sobre el sustrato textil mediante calor (reticulación):



Fig. 3 Metodología de impregnación de los tejidos

Desarrollo de ensayos específicos sobre los prototipos y aplicación industrial.

- Determinaciones de los efectos bactericidas y/o bacteriostáticos
Se ha utilizado un protocolo adecuado que cuantifica la inhibición del crecimiento de bacterias (efecto bacteriostático) así como la eliminación de bacterias (efecto bactericida).
- Comportamiento al lavado
Se ha analizado el comportamiento al lavado doméstico de los tejidos antibacterianos obtenidos mediante la determinación de las propiedades antimicrobianas después de varios ciclos de lavados.

➤ **Realización de los ensayos: el Centro tecnológico LEITAT**

El Centro Tecnológico Leitat, con un equipo altamente cualificado y cien años de experiencia en el mundo textil, ha apostado, en los últimos años, por el desarrollo de servicios adaptados a las necesidades de sus clientes, con tecnologías competitivas y proyectos de I+D+i innovadores que permiten ofrecer a las empresas la diferenciación que reclaman las exigencias del mercado.

Leitat está inscrito en el Registro de Asociaciones de la Generalitat de Cataluña con el núm. 16 y registrado como Centro de Innovación y Tecnología (CIT) con el núm. 28 por el Ministerio de Educación y Ciencia. También está inscrito por la Generalitat de Cataluña como Centro Tecnológico (CT04).

Dispone de las certificaciones UNE-ISO 9001 y UNE-ISO 14001, de calidad y medio ambiente respectivamente, conjuntamente con la norma UNE-EX 166002 de sistema de gestión de la innovación y el reconocimiento EMAS de ecogestión y ecoauditoria.

Reconocimientos obtenidos

El Centro Tecnológico cuenta, en su actividad habitual, con la colaboración de varias asociaciones entre las cuales destacan ENAC, APPLUS y el departamento de Medio ambiente de la Generalitat, con quien colabora en aspectos de etiquetado ecológico textil. Leitat es Organismo Notificado nº 0162 para Equipos de Protección Individual (89/686/CE) y posee las acreditaciones “Lanas y productos Textiles” (18/LE026), “Comportamiento en el fuego” (18/LE274), “Equipos de protección individual” (18/LE705), “Plásticos” (18/LE600).

➤ **Metodología para la determinación de la eficacia: test según JIS L 1902:2000**

Los tests microbiológicos se han realizado en base a la norma japonesa JIS L 1902:2000 (*Testing for antibacterial activity and efficacy on textile products*).

Esta norma especifica un método para evaluar la eficacia antibacteriana de tejidos que han sido tratados con un acabado bacteriostático y/o bactericida y distingue ambos efectos.

El esquema siguiente resume la metodología del test.

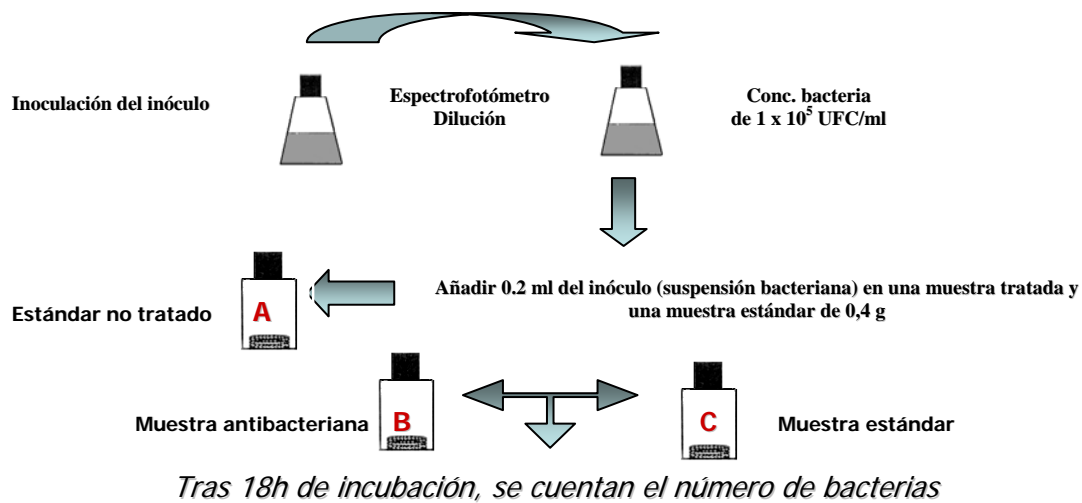
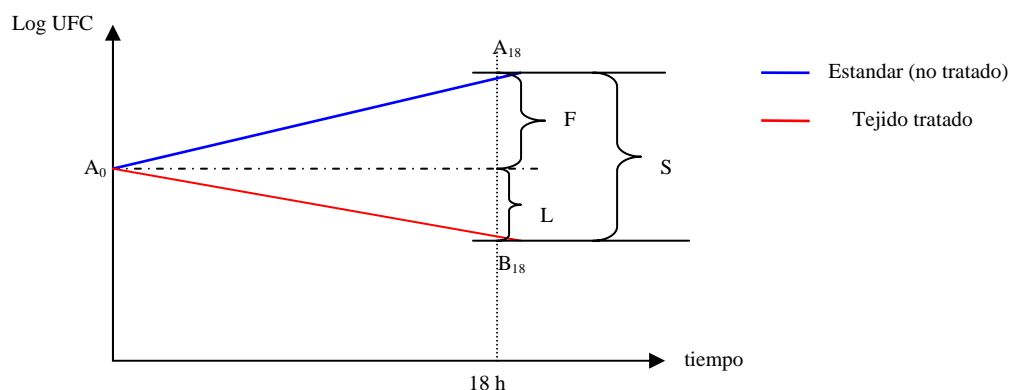


Fig. 4 Metodología del test JIS L 1902: 2000 (Testing for antibacterial activity and efficacy on textile products)

Para evaluar la eficacia antibacteriana de manera cuantitativa se calculan dos parámetros: el valor de actividad bacteriostática (S) y el valor de actividad bactericida (L). Estos dos parámetros están relacionados como se muestra en la figura siguiente:



El gráfico representa la evolución del nº de bacterias (UFC: Unidades Formadoras de Colonias) versus el tiempo.

$S = A_{18} - B_{18} \geq 2 \rightarrow$ Tejido bacteriostático

$L = A_0 - B_{18} \geq 0 \rightarrow$ Tejido bactericida

$F = A_{18} - A_0 \geq 1,5 \rightarrow$ Test de efectividad (valor de crecimiento para juzgar la efectividad del test)

Un tejido es bactericida cuando $L \geq 0$ y es bacteriostático cuando $S \geq 2$.

3. Resultados

La eficacia biocida ha sido determinada según la norma japonesa JIS L 1902 (Testing for antibacterial activity and efficacy on textile products) para tejidos de algodón 100%, poliéster 100% y mezcla algodón/poliéster 50/50 frente a varios microorganismos tipo (*Staphylococcus aureus* ATCC6538, *Klebsiella pneumoniae* ATCC4352, y *Escherichia coli* IFO3301) en un laboratorio independiente. Se ha demostrado la eficacia bactericida y bacteriostática de los tejidos antes y después de varios lavados a 30°C. En algunos casos se ha probado incluso la resistencia del efecto después de diversos ciclos de lavado a 80°C.

Cepa estudiada:	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC6538				
Tejido:	Algodón 100%				
Concentración M3		Tratado, no lavado	25 lavados		
0,25%	Actividad Bacteriostática (S)	> 6,34	> 6,34		
	Actividad Bactericida (L)	> 2,25	> 2,25		
0,5%	Actividad Bacteriostática (S)	> 6,34	> 6,34		
	Actividad Bactericida (L)	> 2,25	> 2,25		
1%	Actividad Bacteriostática (S)	> 6,34	> 6,34		
	Actividad Bactericida (L)	> 2,25	> 2,25		
Cepa estudiada:	<i>Escherichia coli</i> IFO3301				
Tejido:	Algodón 100%				
Concentración M3		Tratado, no lavado	25 lavados		
1,5%	Actividad Bacteriostática (S)	3,997	2,804		
	Actividad Bactericida (L)	1,552	0,640		
Cepa estudiada:	<i>Klebsiella pneumoniae</i> ATCC4352				
Tejido:	Algodón 100%				
Concentración M3		Tratado, no lavado	25 lavados		
1,5%	Actividad Bacteriostática (S)	3,3	2,4		
	Actividad Bactericida (L)	1,2	0,3		
Cepa estudiada:	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC6538				
Tejido:		Co/PES colorante reactivo		Co/PES colorante directo	
Concentración M3		Tratado, no lavado	25 lavados	Tratado, no lavado	25 lavados
1%	Actividad Bacteriostática (S)	> 6,56	> 6,56	> 6,46	> 6,46
	Actividad Bactericida (L)	> 2,44	> 2,44	> 2,42	> 2,42

1,5%	Actividad Bacteriostática (S)	> 6,56	> 6,56	> 6,46	> 6,46
	Actividad Bactericida (L)	> 2,44	> 2,44	> 2,42	> 2,42
2,0%	Actividad Bacteriostática (S)	> 6,56	> 6,56	> 6,46	> 6,46
	Actividad Bactericida (L)	> 2,44	> 2,44	> 2,42	> 2,42

A continuación se representa la eficacia obtenida para tejidos de algodón 100% y mezcla algodón/PES, tras la optimización del proceso de fabricación, que valida los resultados obtenidos en los tests y la resistencia a varios lavados repetidos. Estos gráficos representan el número de unidades formadoras de colonias de bacterias de las cepas estudiadas, según el conteo efectuado tras el tiempo de incubación (Figs. 5 y 6).

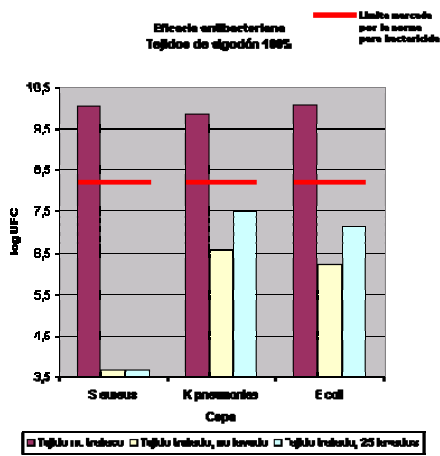


Fig. 5 Eficacia antibacteriana en tejidos de algodón 100%

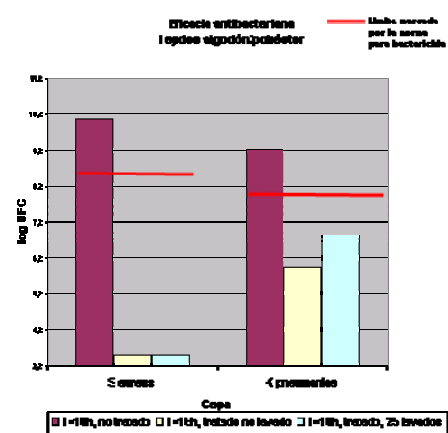


Fig. 6 Eficacia antibacteriana en tejidos de algodón/poliéster

Las figuras 7 a 11 muestran los valores de crecimiento del número de bacterias (UFC: unidades formadoras de colonias), en función del tiempo de contacto, para las diferentes muestras sometidas al test del estudio:

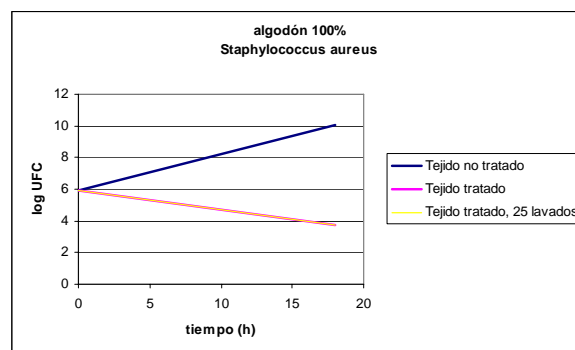


Fig. 7 Valores de crecimiento de bacterias. Cepa: *Staphylococcus aureus* ATCC6538

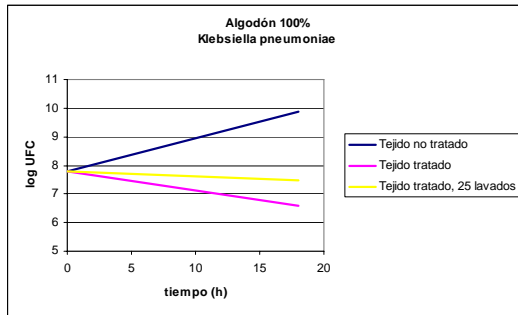


Fig. 8 Valores de crecimiento de bacterias Ceba: *Klebsiella pneumoniae* ATCC4352

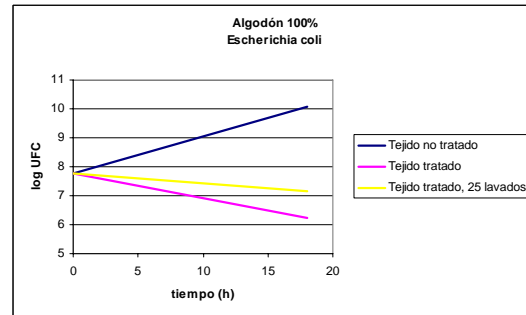


Fig. 9 Valores de crecimiento de bacterias Ceba: *Escherichia coli* IFO3301

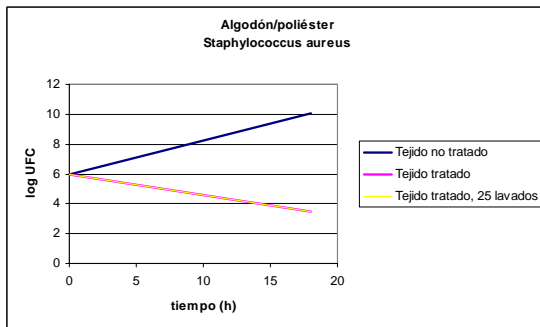


Fig. 10 Valores de crecimiento de bacterias Ceba: *Staphylococcus aureus* ATCC6538

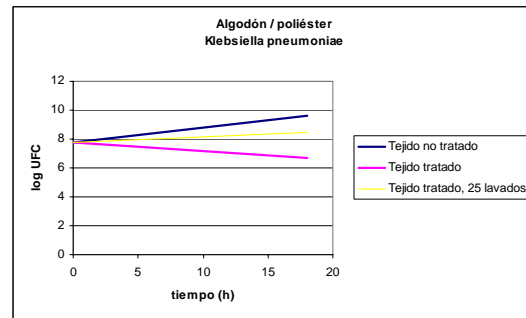


Fig. 11 Valores de crecimiento de bacterias Ceba: *Klebsiella pneumoniae* ATCC4352

4. Conclusiones

DDG ha sido capaz de sintetizar una molécula basada en un monómero bifuncional no migrante basado en derivados de amonios cuaternarios con propiedades antibacterianas. El tratamiento de tejidos con estos productos combina eficacia con durabilidad, enlazando moléculas biológicamente activas a la superficie inerte del textil.

El estudio realizado ha permitido demostrar que el tratamiento desarrollado aporta un efecto antimicrobiano (bacteriostático y/o bactericida) permanente a los tejidos de algodón 100% y algodón/poliéster 50/50, independientemente del tipo de colorante utilizado en los procesos de tintura. Esta eficacia ha sido demostrada mediante una norma específica para la determinación de esta actividad en productos textiles (JIS L 1902).

Esta eficacia se mantiene hasta 25 lavados domésticos. El tratamiento consigue la durabilidad que otros productos antimicrobianos existentes no tienen.

La actividad biocida es por contacto: es capaz de provocar la muerte de la célula bacteriana por simple contacto. La protección contra los microorganismos es permanente y los riesgos de contaminación del medio ambiente durante el uso del producto se eliminan totalmente.