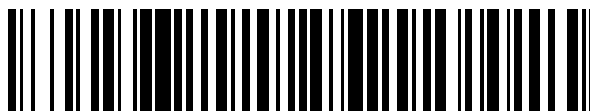


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 216**

51 Int. Cl.:

A01N 59/16 (2006.01)
A01N 25/10 (2006.01)
A01N 25/08 (2006.01)
A01P 1/00 (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01)
C09D 5/14 (2006.01)
D06M 11/83 (2006.01)
D01F 1/10 (2006.01)
A61L 31/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2008 E 08736016 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2013 EP 2136645**

54 Título: **Recubrimientos y plásticos antimicrobianos**

30 Prioridad:

18.04.2007 EP 07106382

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

22.10.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**PREUSS, ANDREA;
STODDEN, BARBARA;
PETER, WOLFGANG y
LIN, I-CHYANG**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 426 216 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

Recubrimientos y plásticos antimicrobianos

5 La presente invención tiene como objetivo composiciones de recubrimientos y polímeros antimicrobianos, por ejemplo composiciones para aplicaciones médicas. Se proporciona a los recubrimientos y polímeros una actividad antimicrobiana extraordinaria mediante la incorporación de una combinación de plata elemental y plata soportada sobre una zeolita o un vidrio.

Antecedentes

Se da a conocer plata soportada sobre zeolita en las patentes estadounidenses n.^{os} 4.775.585; 4.911.898; 4.911.899 y 6.071.542.

10 También se enseña plata soportada sobre zeolita en la patente estadounidense n.^o 6.585.989.

Se da a conocer por ejemplo plata soportada sobre vidrio en la solicitud estadounidense publicada n.^o 2005/0233888.

15 Se enseñan productos de plástico antibacterianos por ejemplo en la solicitud estadounidense publicada n.^o 2006/0134313. La patente estadounidense n.^o 6.822.034 enseña un caucho de silicona antimicrobiano. La patente estadounidense n.^o 6.984.392 enseña metal de plata antimicrobiano. La patente estadounidense n.^o 5.049.139 da a conocer algunos dispositivos médicos que contienen una parte diseñada para el contacto con fluidos, que consiste en vidrio impregnado con plata. La patente estadounidense n.^o 5.730.995 da a conocer algunos coloides antibacterianos que comprenden determinados óxidos inorgánicos y plata.

20 Sorprendentemente, recubrimientos o polímeros que tienen incorporados en los mismos una combinación de plata elemental y zeolita o plata soportada sobre vidrio presentan efectos antimicrobianos superiores.

Sumario

Se da a conocer un recubrimiento o polímero antimicrobiano, recubrimiento o polímero que comprende una cantidad antimicrobiana eficaz de plata elemental y plata soportada, en el que la plata soportada está soportada sobre una zeolita o un vidrio.

25 También se da a conocer un método para proporcionar un recubrimiento o polímero con actividad antimicrobiana, método que comprende incorporar en el mismo una cantidad antimicrobiana eficaz de plata elemental y plata soportada, en el que la plata soportada está soportada sobre una zeolita o un vidrio.

Descripción detallada

30 La plata soportada sobre una zeolita se enseña por ejemplo en las patentes estadounidenses n.^{os} 4.775.585; 4.911.898; 4.911.899; 6.071.542 o 6.585.989, cuyas descripciones relevantes se incorporan por el presente documento como referencia.

35 Una zeolita es generalmente aluminosilicato que tiene una estructura de esqueleto de crecimiento tridimensional y se representa generalmente mediante $xM_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$, escrito con Al_2O_3 como base, en la que M representa un ión de metal intercambiable iónicamente, que es habitualmente el ión de un metal monovalente o divalente; n corresponde a la valencia del metal; x es un coeficiente del óxido de metal; y es un coeficiente de sílice; y z es el número de agua de cristalización. Las zeolitas de la presente invención tienen un área superficial específica de al menos 150 m²/g. Las presentes zeolitas soportan plata antimicrobiana, es decir, se retiene plata en los sitios intercambiables iónicamente de la zeolita.

40 La plata soportada sobre una zeolita puede ser plata modificada en la superficie soportada sobre zeolita según la patente estadounidense n.^o 6.071.542.

La plata soportada sobre vidrio también puede incluir zinc, es decir, puede ser plata-vidrio o plata-zinc-vidrio. Se enseña plata soportada sobre vidrio por ejemplo en solicitud estadounidense publicada n.^o 2005/0233888, cuya descripción se incorpora por el presente documento como referencia.

45 La plata soportada sobre una zeolita o sobre vidrio contiene normalmente de manera aproximada del 0,1 al 10%, especialmente del 0,5 al 5% de plata, basándose en el peso total de plata y material de soporte. Las partículas de la plata soportada a menudo están en la escala micrométrica, con tamaños promedio por ejemplo de desde

aproximadamente 1 hasta 100, especialmente de 1 a 20 micrómetros.

La plata elemental puede estar en la escala micro o puede estar en la escala nano. Se da a conocer plata antibacteriana en la escala nano por ejemplo en la patente estadounidense n.º 6.822.034, cuya descripción relevante se incorpora por el presente documento como referencia; el tamaño promedio típico de estas nanopartículas oscila por ejemplo entre aproximadamente 1 y 50 nm, o entre aproximadamente 10 y 1000 nm, especialmente entre 10 y 100 nm. Esta referencia también enseña caucho de silicona líquida. Se enseña plata antimicrobiana metálica en forma de partículas porosas en la escala micro en la patente estadounidense n.º 6.984.392, véanse especialmente la columna 2, líneas 18-62 y la columna 3, líneas 3 a 20, y el documento USA-2006-018943, cuya descripción también se incorpora como referencia; el tamaño promedio típico de estas micropartículas oscila entre aproximadamente 1 y 20 micrómetros, preferiblemente entre 10 y 20 micrómetros.

La cantidad de plata elemental empleada es por ejemplo de desde aproximadamente el 0,01 hasta aproximadamente el 5,0 por ciento en peso, basándose en el peso de los sólidos de recubrimiento o de polímero. Por ejemplo, la cantidad de plata elemental empleada es de desde aproximadamente el 0,01 hasta aproximadamente el 2,0 por ciento en peso o desde aproximadamente el 0,01 hasta aproximadamente el 1,0 por ciento en peso, basándose en el peso de los sólidos de recubrimiento o de polímero.

La cantidad de plata soportada empleada es por ejemplo de desde aproximadamente el 0,001 hasta aproximadamente el 0,2 por ciento en peso, basándose en el peso de los sólidos de recubrimiento o de polímero. Por ejemplo, la cantidad de plata soportada empleada es de desde aproximadamente el 0,01 hasta aproximadamente el 0,2 por ciento en peso o desde aproximadamente el 0,05 hasta aproximadamente el 0,2 por ciento en peso, basándose en el peso de los sólidos de recubrimiento o de polímero. Estos niveles de peso se basan en la plata.

La razón en peso/peso de plata elemental/plata soportada (basándose en la plata) es por ejemplo de desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 1000:1, especialmente desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 100:1.

También pueden estar presentes antimicrobianos adicionales en los recubrimientos o polímeros, por ejemplo 3,5-dimetil-tetrahydro-1,3,5-H-tiadiazin-2-tiona, óxido de bis-tributil-estaño, 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, N-butyl-bencisotiazolina, 10.10'-oxibisfenoxiarsina, 1-óxido de zinc-2-piridintiol, 2-metil-4-ciclopropilamino-6-(α,β -dimetilpropilamino)-s-triazina, 2-metil-4-ciclopropilamino-6-terc-butilamino-s-triazina, 2-metil-4-etilamino-6-(α,β -dimetilpropilamino)-s-triazina, 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenil éter, IPBC, carbendazima o tiabendazol.

Los polímeros, composiciones de polímero o recubrimientos de la invención pueden contener adicionalmente uno o más aditivos convencionales, tales como los componentes enumerados a continuación:

1. Antioxidantes

1.1. Monofenoles alquilados, por ejemplo 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2-terc-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopropil-4-metilfenol, 2-(α -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles que son lineales o ramificados en las cadenas laterales, por ejemplo, 2,6-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilheptadec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol y mezclas de los mismos.

1.2. Alquiltiometilfenoles, por ejemplo 2,4-dioctiltiometil-6-terc-butilfenol, 2,4-dioctil-tiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol, 2,6-di-dodeciltiometil-4-nonilfenol.

1.3. Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, por ejemplo 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-amilhidroquinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, 2,6-di-terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, estearato de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo, adipato de bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo).

1.4. Tocoferoles, por ejemplo α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol y mezclas de los mismos (vitamina E).

1.5. Tiodifenil éteres hidroxilados, por ejemplo 2,2'-tiobis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis(4-octilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-2-metilfenol), 4,4'-tiobis(3,6-di-sec-amilfenol), disulfuro de 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenilo).

1.6. Alquilidenedisfenoles, por ejemplo 2,2'-metilbis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilbis(6-terc-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilbis[4-metil-6-(α -metilciclohexil)-fenol], 2,2'-metilbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilbis(6-nonil-4-

- metilfenol), 2,2'-metilenbis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(6-terc-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenbis[6-(α -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenbis[6-(α,α -dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenbis(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metilenbis(6-terc-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-terc-butil-5-metil-2-hidroxi-bencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, bis[3,3-bis(3'-terc-butil-4'-hidroxifenil)butirato] de etilenglicol, bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)diciclopentadieno, tereftalato de bis[2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-terc-butil-4-metilfenilo], 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxi-fenil)butano, 2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)propano, 2,2-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano.
- 5
- 10 1.7. Compuestos de O-, N- y S-bencilo, por ejemplo 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-dihidroxi-dibencil éter, mercaptoacetato de octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencilo, mercaptoacetato de tridecil-4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilo, tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)amina, ditiotereftalato de bis(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo), sulfuro de bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencilo), mercaptoacetato de isoocetil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencilo.
- 15 1.8. Malonatos hidroxibencilados, por ejemplo malonato de dioctadecil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-2-hidroxi-bencilo), malonato de di-octadecil-2-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilbencilo), malonato de didodecilmercaptoetil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencilo), malonato de bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencilo).
- 1.9. Compuestos de hidroxibencilo aromáticos, por ejemplo 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)fenol.
- 20 1.10. Compuestos de triazina, por ejemplo 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-anilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-anilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenoxi)-1,2,3-triazina, isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencilo), isocianurato de 1,3,5-tris(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo), 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenilpropionil)-hexahidro-1,3,5-triazina, isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-diciclohexil-4-hidroxi-bencilo).
- 25
- 1.11. Bencilfosfonatos, por ejemplo 4-hidroxi-bencilfosfonato de dimetil-2,5-di-terc-butilo, 4-hidroxi-bencilfosfonato de dietil-3,5-di-terc-butilo, 4-hidroxi-bencilfosfonato de dioctadecil-3,5-di-terc-butilo, 4-hidroxi-3-metilbencilfosfonato de dioctadecil-5-terc-butilo, la sal de calcio del éster monoetilico del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencilfosfónico.
- 1.12. Acilaminofenoles, por ejemplo 4-hidroxi-lauranilida, 4-hidroxi-estearanilida, N-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)carbamato de octilo.
- 30
- 1.13. Ésteres de ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)propiónico con alcoholes mono o polihidroxiados, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxi-etilo), N,N'-bis(hidroxi-etil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroxi-metil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
- 35
- 1.14. Ésteres de ácido β -(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico con alcoholes mono o polihidroxiados, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxi-etilo), N,N'-bis(hidroxi-etil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroxi-metil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano; 3,9-bis[2-(3-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionilo)-1,1-dimetil-etil]-2,4,8,10-tetraoxa-espiro[5,5]-undecano.
- 40
- 1.15. Ésteres de ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxi-fenil)propiónico con alcoholes mono o polihidroxiados, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxi-etilo), N,N'-bis(hidroxi-etil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroxi-metil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
- 45
- 1.16. Ésteres de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil-acético con alcoholes mono o polihidroxiados, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxi-etilo), N,N'-bis(hidroxi-etil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroxi-metil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
- 50
- 1.17. Amidas de ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)propiónico por ejemplo N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenilpropionil)hexametilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenilpropionil)trimetilendiamida, N,N'-

bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazida, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil]propionilo)etil]oxamida (Naugard[®]XL-1, suministrada por Uniroyal).

1.18. Ácido ascórbico (vitamina C)

5 1.19. Antioxidantes amínicos, por ejemplo N,N'-di-isopropil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-diclohexil-p-fenilendiamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilendiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, 4-(p-toluenosulfamoil)difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxidifenil-amina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-terc-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina octilada, por ejemplo p,p'-di-terc-octildifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butirilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilaminofenol, bis(4-metoxifenil)amina, 2,6-di-terc-butil-4-dimetilamino-metilfenol, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,2-bis[(2-metilfenil)amino]etano, 1,2-bis(fenil-amino)propano, (o-tolil)biguanida, bis[4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina terc-octilada, una mezcla de terc-butil/terc-octildifenil-aminas mono y dialquiladas, una mezcla de nonildifenilaminas mono y dialquiladas, una mezcla de dodecildifenilaminas mono y dialquiladas, una mezcla de isopropil/isohehexil-difenilaminas mono y dialquiladas, una mezcla de terc-butildifenilaminas mono y dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, una mezcla de terc-butil/terc-octilfenotiazinas mono y dialquiladas, una mezcla de terc-octil-fenotiazinas mono y dialquiladas, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno.

20 2. Absorbentes de UV y estabilizadores frente a la luz

25 2.1. 2-(2'-Hidroxifenil)benzotriazoles, por ejemplo 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-sec-butil-5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-octiloxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-amil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-bis-(α,α -dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilhexil-oxi)-carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isoctiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2,2'-metilen-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-ilfenol]; el producto de transesterificación de 2-[3'-terc-butil-5'-(2-metoxicarboniletil)-2'-hidroxifenil]-2H-benzotriazol con polietilenglicol 300; [R-CH₂CH₂-COO-CH₂CH₂]₂, en el que R = 3'-terc-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenilo, 2-[2'-hidroxi-3'-(α,α -dimetilbencil)-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil]-benzotriazol; 2-[2'-hidroxi-3'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-5'-(α,α -dimetilbencil)-fenil]-benzotriazol.

2.2. 2-Hidroxibenzofenonas, por ejemplo los derivados de 4-hidroxilo, 4-metoxilo, 4-octiloxilo, 4-deciloxilo, 4-dodeciloxilo, 4-benciloxilo, 4,2',4'-trihidroxilo y 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxilo.

40 2.3. Ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos, por ejemplo salicilato de 4-terc-butil-fenilo, salicilato de fenilo, salicilato de octilfenilo, dibenzoil-resorcinol, bis(4-terc-butilbenzoil)resorcinol, benzoil-resorcinol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2,4-di-terc-butilfenilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de hexadecilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de octadecilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2-metil-4,6-di-terc-butilfenilo.

45 2.4. Acrilatos, por ejemplo α -ciano- β,β -difenilacrilato de etilo, α -ciano- β,β -difenilacrilato de isoctilo, α -carbometoxicinamato de metilo, α -ciano- β -metil-p-metoxicinamato de metilo, α -ciano- β -metil-p-metoxi-cinamato de butilo, α -carbometoxi-p-metoxicinamato de metilo, N-(β -carbometoxi- β -cianovinil)-2-metilindolina, tetra(α -ciano- β,β -difenilacrilato) de neopentilo.

50 2.5. Compuestos de níquel, por ejemplo complejos de níquel de 2,2'-tio-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol], tal como el complejo 1:1 o 1:2, con o sin ligandos adicionales tales como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexildietanolamina, dibutilditiocarbamato de níquel, sales de níquel de los ésteres monoalquílicos, por ejemplo el éster metílico o etílico de ácido 4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilfosfónico, complejos de níquel de cetoximas, por ejemplo de 2-hidroxi-4-metilfenilundecilcetoxima, complejos de níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxipirazol, con o sin ligandos adicionales.

55 2.6. Aminas estéricamente impedidas, por ejemplo sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), succinato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), n-butil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmalonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), el condensado de 1-(2-hidroxi-etil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, condensados

lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, nitrilotriacetato de tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), 1,2,3,4-butanotetracarboxilato de tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), 1,1'-(1,2-etanodiol)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencil)malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidilo), 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4,5]decano-2,4-diona, sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo), succinato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo), condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, el condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4,5]decano-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, un condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, un condensado de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (n.º de reg. CAS [136504-96-6]); un condensado de 1,6-hexanodiamina y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como N,N-dibutilamina y 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (n.º de reg. CAS [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-espiro[4,5]decano, un producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxoespiro[4,5]decano y epíclorohidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)oxocarbonil-2-(4-metoxifenil)eteno, N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina, un diéster de ácido 4-metoximetilmalónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina, poli[metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano, un producto de reacción de copolímero de anhídrido de ácido maleico- α -olefina con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina, 2,4-bis[N-(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-N-butilamino]-6-(2-hidroxietil)amino-1,3,5-triazina, 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 5-(2-etilhexanoil)-oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, Sanduvor (Clariant; n.º de reg. CAS 106917-31-1), 5-(2-etilhexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, el producto de reacción de 2,4-bis-[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-piperidin-4-il)butilamino]-6-cloro-s-triazina con N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina, 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(2,2,6,6-tetrametilpiperazin-3-ona-4-il)amino)-s-triazina, 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(1,2,2,6,6-pentametilpiperazin-3-ona-4-il)-amino)-s-triazina.

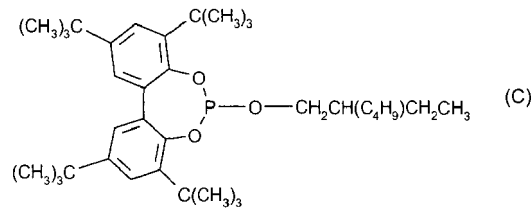
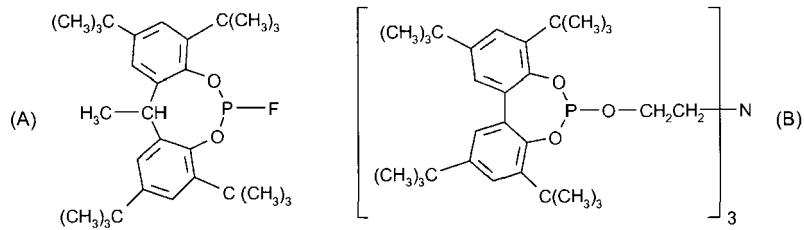
2.7. Oxamidas, por ejemplo 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2-etoxi-2'-etiloxanilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)oxamida, 2-etoxi-5-terc-butyl-2'-etoxanilida y su mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-terc-butoxanilida, mezclas de oxanilidas o- y p-metoxidisustituídas y mezclas de oxanilidas o- y p-etoxidisustituídas.

2.8. 2-(2-Hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, por ejemplo 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(2-hidroxi-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4-metilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-dodeciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-trideciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxipropiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[4-(dodeciloxi/trideciloxi-2-hidroxipropoxi)-2-hidroxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodeciloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-hexiloxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-butoxi-2-hidroxipropoxi)fenil]-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxifenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-[3-(2-etilhexil-1-oxi)-2-hidroxipropiloxi]fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(4-[2-etilhexiloxi]-2-hidroxifenil)-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina.

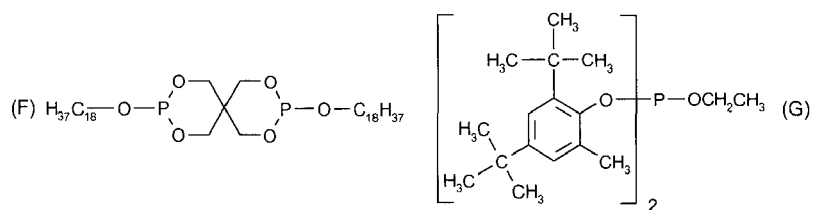
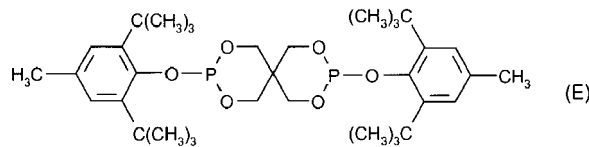
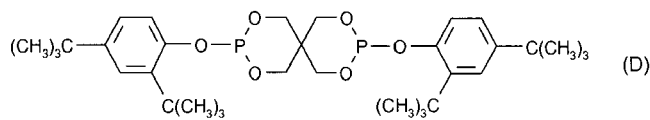
3. Desactivadores de metales, por ejemplo N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-saliciloil-hidrazina, N,N'-bis(saliciloil)hidrazina, N,N'-bis(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina, 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol, bis(benciliden)oxalil-dihidrazida, oxanilida, isoftaloil-dihidrazida, sebacoil-bisfenilhidrazida, N,N'-diacetiladipoil-dihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)oxalil-dihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)tiopropionil-dihidrazida.

4. Fosfitas y fosfonitas, por ejemplo trifenilfosfita, difenilalquilfosfitas, fenildialquilfosfitas, tris(nonilfenil)fosfita, trilaurilfosfita, trioctadecilfosfita, diestearilpentaeritritoldifosfita, tris(2,4-di-terc-butylfenil)fosfita, disodocilpentaeritritoldifosfita, bis(2,4-di-terc-butylfenil)pentaeritritoldifosfita, bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritoldifosfita, bis(2,6-di-terc-butyl-4-metilfenil)pentaeritritoldifosfita, diisodociloxipentaeritritoldifosfita, bis(2,4-di-terc-butyl-6-metilfenil)-pentaeritritoldifosfita, bis(2,4,6-tris(terc-butylfenil)pentaeritritoldifosfita, triestearilsorbitoltrifosfita, tetrakis(2,4-di-terc-butylfenil)-4,4'-bifenilendifosfonita, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, bis(2,4-di-terc-butyl-6-metilfenil)metilfosfita, bis(2,4-di-terc-butyl-6-metilfenil)etilfosfita, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-terc-butyl-12-metil-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 2,2',2''-nitrilo-[trietiltris(3,3',5,5'-tetra-terc-butyl-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfita], 2-etilhexil(3,3',5,5'-tetra-terc-butyl-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfita, 5-butyl-5-etil-2-(2,4,6-tri-terc-butylfenoxi)-1,3,2-dioxafosfirano. Se prefieren especialmente las siguientes fosfitas:

Tris(2,4-di-terc-butylfenil)fosfita (Irgafos® 168, Ciba Specialty Chemicals Inc.), tris(nonilfenil)fosfita,



5



10

5. Hidroxilaminas, por ejemplo N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-diethylhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-dilaurilhidroxilamina, N,N-ditetradecilhidroxilamina, N,N-dihexadecilhidroxilamina, N,N-dioctadecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-heptadecil-N-octadecilhidroxilamina, N,N-dialquilhidroxilamina derivada de amina de sebo hidrogenado.

15 6. Nitronas, por ejemplo, N-bencil-alfa-fenilnitrona, N-etil-alfa-metilnitrona, N-octil-alfa-heptilnitrona, N-lauril-alfa-undecilnitrona, N-tetradecil-alfa-tridecilnitrona, N-hexadecil-alfa-pentadecilnitrona, N-octadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-hexadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-octadecil-alfa-pentadecilnitrona, N-heptadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-octadecil-alfa-hexadecilnitrona, nitrona derivada de N,N-dialquilhidroxilamina derivada de amina de sebo hidrogenado.

20 7. Tiosinergistas, por ejemplo tiodipropionato de dilaurilo, tiodipropionato de dimistrilo, tiodipropionato de diestearilo o disulfuro de diestearilo.

8. Eliminadores de peróxido, por ejemplo ésteres de ácido β-tiodipropiónico, por ejemplo los ésteres laurílico, estearílico, mirístico o tridecílico, mercaptobencimidazol o la sal de zinc de 2-mercaptobencimidazol,

dibutilditiocarbamato de zinc, disulfuro de dioctadecilo, tetrakis(β -dodecilmercapto)propionato de pentaeritritol.

9. Estabilizadores de poliamida, por ejemplo sales de cobre en combinación con yoduros y/o compuestos de fósforo y sales de manganeso divalente.

5 10. Co-estabilizadores básicos, por ejemplo melamina, polivinilpirrolidona, diciandiamida, cianurato de trialilo, derivados de urea, derivados de hidrazina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de ácidos grasos superiores, por ejemplo estearato de calcio, estearato de zinc, behenato de magnesio, estearato de magnesio, ricinoleato de sodio y palmitato de potasio, pirocatecolato de antimonio o pirocatecolato de zinc.

10 11. Agentes de nucleación, por ejemplo sustancias orgánicas, tales como talco, óxidos de metales, tales como dióxido de titanio u óxido de magnesio, fosfatos, carbonatos o sulfatos de, preferiblemente, metales alcalinotérreos; compuestos orgánicos, tales como ácidos mono o policarboxílicos y las sales de los mismos, por ejemplo ácido 4-terc-butilbenzoico, ácido adípico, ácido difenilacético, succinato de sodio o benzoato de sodio; compuestos poliméricos, tales como copolímeros iónicos (ionómeros). Se prefieren especialmente 1,3:2,4-bis(3',4'-dimetilbenciliden)sorbitol, 1,3:2,4-di(parametilbenciliden)sorbitol y 1,3:2,4-di(benciliden)sorbitol.

15 12. Cargas y agentes de refuerzo, por ejemplo carbonato de calcio, silicatos, fibras de vidrio, perlas de vidrio, asbestos, talco, caolín, mica, sulfato de bario, óxidos e hidróxidos de metales, negro de carbono, grafito, harina de madera y harinas o fibras de otros productos naturales, fibras sintéticas.

20 13. Otros aditivos, por ejemplo plastificantes, lubricantes, emulsionantes, pigmentos, aditivos de reología, catalizadores, agentes de control de flujo, abrillantadores ópticos, agentes ignífugos, agentes antiestáticos y agentes de soplado.

25 14. Benzofuranonas e indolinonas, por ejemplo las dadas a conocer en los documentos U.S. 4.325.863; U.S. 4.338.244; U.S. 5.175.312; U.S. 5.216.052; U.S. 5.252.643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839, EP-A-0591102; EP-A-1291384 o 3-[4-(2-acetoxietoxi)fenil]-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 5,7-di-terc-butil-3-[4-(2-estearoiloxi-etoxi)fenil]benzofuran-2-ona, 3,3'-bis[5,7-di-terc-butil-3-(4-[2-hidroxietoxi]fenil)benzofuran-2-ona], 5,7-di-terc-butil-3-(4-etoxifenil)benzofuran-2-ona, 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxifenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 3-(3,4-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 3-(2,3-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 3-(2-acetil-5-isooctilfenil)-5-isooctil-benzofuran-2-ona.

30 Aditivos convencionales y antimicrobianos adicionales, si están presentes, están contenidos a menudo en cantidades que oscilan entre el 0,001 y el 10, especialmente el 0,01 y el 5% en peso, basándose en el material de polímero.

35 Un recubrimiento o polímero antimicrobiano preferido según la invención contiene adicionalmente, por ejemplo, uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en estabilizadores frente a la luz, antioxidantes, antimicrobianos adicionales tales como absorbentes de UV y/o aminas estéricamente impedidas, fosfitas, fosfonitas, agentes de nucleación, cargas, plastificantes, pigmentos, agentes ignífugos, agentes antiestáticos, para los que se enumeraron ejemplos anteriormente.

Los polímeros o plásticos pueden estar en cualquier forma, por ejemplo fibras, películas o piezas moldeadas. Pueden ser por ejemplo materiales textiles de polímeros tejidos o no tejidos.

En general, los plásticos con actividad antimicrobiana según la presente invención pueden seleccionarse de:

40 1. Polímeros de monoolefinas y diolefinas, por ejemplo polipropileno, poliisobutileno, polibut-1-eno, poli-4-metilpent-1-eno, polisopreno o polibutadieno, así como polímeros de cicloolefinas, por ejemplo de ciclopenteno o norborneno, polietileno (que puede estar opcionalmente reticulado), por ejemplo polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de baja densidad ramificado (BLDPE) y polietileno de densidad media (MDPE). Pueden prepararse poliolefinas, es decir, los polímeros de monoolefinas mostradas a modo de ejemplo en el párrafo anterior, preferiblemente polietileno y polipropileno, mediante diferentes métodos, y especialmente mediante los siguientes:

a) polimerización por radicales (normalmente a alta presión y a temperatura elevada).

50 b) polimerización catalítica usando un catalizador que contiene normalmente uno o más de un metal de los grupos IVb, Vb, Vlb o VIII de la tabla periódica. Estos metales tienen habitualmente uno o más de un ligando, normalmente óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquilos, alquenilos y/o arilos que pueden estar coordinados o bien en p o bien en s. Estos complejos de metales pueden estar en forma libre o fijados sobre sustratos, normalmente sobre cloruro de magnesio, cloruro de titanio (III), alúmina u óxido de silicio activados. Estos

- 5 catalizadores pueden ser solubles o insolubles en el medio de polimerización. Los catalizadores pueden usarse por sí mismos en la polimerización o pueden usarse activadores adicionales, normalmente alquilo de metales, haluros de metales, haluros de alquilo de metales, óxidos de alquilo de metales o alquiloanos de metales, siendo dichos metales elementos de los grupos Ia, IIa y/o IIIa de la tabla periódica. Los activadores pueden modificarse convenientemente con grupos éster, éter, amina o silil éter adicionales. Estos sistemas de catalizadores se denominan habitualmente Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (Natta), TNZ (DuPont), metalloceno o catalizadores de sitio único (SSC).
- 10 2. Mezclas de los polímeros mencionados en 1), por ejemplo mezclas de polipropileno con poliisobutileno, polipropileno con polietileno (por ejemplo PP/HDPE, PP/LDPE) y mezclas de diferentes tipos de polietileno (por ejemplo LDPE/HDPE).
- 15 3. Copolímeros de monoolefinas y diolefinas entre sí o con otros monómeros de vinilo, por ejemplo copolímeros de etileno/propileno, polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) y mezclas de los mismos con polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de propileno/but-1-eno, copolímeros de propileno/isobutileno, copolímeros de etileno/but-1-eno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/metilpenteno, copolímeros de etileno/hepteno, copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de propileno/butadieno, copolímeros de isobutileno/isopreno, copolímeros de etileno/acrilato de alquilo, copolímeros de etileno/metacrilato de alquilo, copolímeros de etileno/acetato de vinilo y sus copolímeros con monóxido de carbono o copolímeros de etileno/ácido acrílico y sus sales (ionómeros) así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno tal como hexadieno, dicitropentadieno o etilideno-norborneno; y mezclas de tales copolímeros entre sí y con polímeros mencionados en
- 20 1) anteriormente, por ejemplo copolímeros de polipropileno/etileno-propileno, copolímeros de LDPE/etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de LDPE/etileno-ácido acrílico (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA y copolímeros de polialquileno/monóxido de carbono alternantes o al azar y mezclas de los mismos con otros polímeros, por ejemplo poliamidas.
- 25 4. Resinas de hidrocarburos (por ejemplo C₅-C₉) incluyendo modificaciones hidrogenadas de las mismas (por ejemplo agentes de pegajosidad) y mezclas de polialquilenos y almidón.
5. Poliestireno, poli(p-metilestireno), poli(α-metilestireno).
- 30 6. Copolímeros de estireno o α-metilestireno con dienos o derivados acrílicos, por ejemplo estireno/butadieno, estireno/éster insaturado, estireno/acrilonitrilo, estireno/metacrilato de alquilo, estireno/butadieno/acrilato de alquilo, estireno/butadieno/metacrilato de alquilo, estireno/anhídrido maleico, estireno/acrilonitrilo/acrilato de metilo; mezclas de alta resistencia al impacto de copolímeros de estireno y otro polímero, por ejemplo un poliácrilato, un polímero de dieno o un terpolímero de etileno/propileno/dieno; y copolímeros de bloque de estireno tal como estireno/butadieno/estireno, estireno/isopreno/estireno, estireno/etileno/butileno/estireno o estireno/etileno/propileno/estireno.
- 35 7. Copolímeros de injerto de estireno o α-metilestireno, por ejemplo estireno sobre polibutadieno, estireno sobre polibutadieno-estireno o copolímeros de polibutadieno-acrilonitrilo; estireno y acrilonitrilo (o metacrilonitrilo) sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo sobre polibutadieno; estireno y anhídrido maleico sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico o maleimida sobre polibutadieno; estireno y maleimida sobre polibutadieno; estireno y acrilatos o metacrilatos de alquilo sobre polibutadieno; estireno y acrilonitrilo sobre terpolímeros de etileno/propileno/dieno; estireno y acrilonitrilo sobre poli(acrilatos de alquilo) o poli(metacrilatos de alquilo), estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilato/butadieno, así como mezclas de los mismos con los copolímeros enumerados en 6), por ejemplo las mezclas de copolímeros conocidas como polímeros ABS, SAN, MBS, ASA o AES.
- 40 8. Polímeros que contienen halógeno tales como policloropreno, cauchos clorados, polietileno clorado o sulfoclorado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo y copolímeros de epiclorohidrina, especialmente
- 45 polímeros de compuestos de vinilo que contienen halógeno, por ejemplo poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilideno), así como copolímeros de los mismos tal como copolímeros de cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo/acetato de vinilo o cloruro de vinilideno/acetato de vinilo.
- 50 9. Polímeros derivados de ácidos α,β-insaturados y derivados de los mismos tales como poliácrilatos y polimetacrilatos; poli(metacrilatos de metilo), poliácrilamidas y poliácrilonitrilos, modificados por impacto con acrilato de butilo.
- 55 10. Copolímeros de los monómeros mencionados en 9) entre sí o con otros monómeros insaturados, por ejemplo copolímeros de acrilonitrilo/butadieno, copolímeros de acrilonitrilo/acrilato de alquilo, copolímeros de acrilonitrilo/acrilato de alcoialquilo o acrilonitrilo/haluro de vinilo o terpolímeros de acrilonitrilo/metacrilato de alquilo/butadieno.

11. Polímeros derivados de aminas y alcoholes insaturados o los derivados de acilo o acetales de los mismos, por ejemplo poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), poli(estearato de vinilo), poli(benzoato de vinilo), poli(maleato de vinilo), poli(vinilbutiral), poli(ftalato de alilo) o poli(alilmelamina); así como sus copolímeros con olefinas mencionadas en 1) anteriormente.
- 5 12. Homopolímeros y copolímeros de ésteres cíclicos tales como polialquilenglicoles, poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) o copolímeros de los mismos con ésteres bis-glicídicos.
13. Poliacetales tales como polioximetileno y los polioximetilenos que contienen óxido de etileno como comonómero; poliacetales modificados con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o MBS.
14. Sulfuros y poli(óxidos de fenileno), y mezclas de poli(óxidos de fenileno) con polímeros de estireno o poliamidas.
- 10 15. Poliuretanos derivados de polibutadienos, poliésteres o poliéteres terminados en hidroxilo por un lado y poliisocianatos aromáticos o alifáticos por el otro, así como precursores de los mismos.
- 15 16. Poliamidas y copoliamidas derivadas de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las lactamas correspondientes, por ejemplo poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas partiendo de m-xileno-diamina y ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametildiamina y ácido isoftálico o/y tereftálico y con o sin un elastómero como modificador, por ejemplo poli-2,4,4,-trimetilhexametileno-tereftalamida o poli-m-fenileno-isoftalamida; y también copolímeros de bloque de las poliamidas mencionadas anteriormente con poliolefinas, copolímeros de olefina, ionómeros o elastómeros químicamente unidos o injertados; o con poliéteres, por ejemplo con polietilenglicol, polipropilenglicol o polítetrametilenglicol; así como poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; y
- 20 16. poliamidas condensadas durante el procesamiento (sistemas de poliamidas RIM).
17. Poliureas, poliimidazoles, poliamida-imidas y polibencimidazoles.
- 25 18. Poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos y dioles y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las lactonas correspondientes, por ejemplo poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de trimetileno), poli(tereftalato de butileno), poli(tereftalato de 1,4-dimetilolciclohexano) y polihidroxibenzoatos, así como ésteres de copoliéter de bloque derivados de poliéteres terminados en hidroxilo; y también poliésteres modificados con policarbonatos o MBS. Poliésteres y copolímeros de poliésteres tal como se definen en la patente estadounidense n.º 5.807.932 (columna 2, línea 53), incorporada en el presente documento como referencia.
19. Policarbonatos y carbonatos de poliéster.
20. Polisulfonas, poliéter sulfonas y poliéter cetonas.
- 30 21. Polímeros reticulados derivados de aldehídos por un lado y fenoles, ureas y melaminas por el otro, tales como resinas de fenol/formaldehído, resinas de urea/formaldehído y resinas de melamina/formaldehído.
22. Resinas alquídicas secantes y no secantes.
- 35 23. Resinas de poliéster insaturadas derivadas de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados con alcoholes polihidroxilados y compuestos de vinilo como agentes de reticulación, y también modificaciones que contienen halógeno de los mismos de baja inflamabilidad.
24. Resinas acrílicas reticulables derivadas de acrilatos sustituidos, por ejemplo epoxi-acrilatos, uretano-acrilatos o poliéster-acrilatos.
25. Resinas alquídicas, resinas de poliéster y resinas de acrilato reticuladas con resinas de melamina, resinas de urea, poliisocianatos o resinas epoxídicas.
- 40 26. Resinas epoxídicas reticuladas derivadas de poliepóxidos, por ejemplo de bisglicidil éteres o de diepóxidos cicloalifáticos.
27. Polímeros naturales tales como celulosa, caucho, gelatina y derivados de homólogos químicamente modificados de los mismos, por ejemplo acetatos de celulosa, propionatos de celulosa y butiratos de celulosa, o los ésteres de celulosa tales como metilcelulosa; así como colofonias y sus derivados.
- 45 28. Combinaciones de los polímeros mencionados anteriormente (Polyblends), por ejemplo PP/EPDM, poliamida/EPDM o ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE,

PVC/acrilatos, POM/PUR termoplástico, PC/PUR termoplástico, POM/acrilato, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 y copolímeros, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO.

- 5 29. Materiales orgánicos sintéticos y que se producen de manera natural que son compuestos monoméricos puros o mezclas de tales compuestos, por ejemplo aceites minerales, grasas animales y vegetales, ceras y aceites, o aceites, grasas y ceras basados en ésteres sintéticos (por ejemplo ftalatos, adipatos, fosfatos o trimelitados) y también mezclas de ésteres sintéticos con aceites minerales en cualquier razón en peso, normalmente las usadas como composiciones de hilatura, así como emulsiones acuosas de tales materiales.
30. Emulsiones acuosas de caucho natural o sintético, por ejemplo el/los látex natural(es) de copolímeros de estireno/butadieno carboxilados.
- 10 31. Polisiloxanos tales como los polisiloxanos hidrófilos, blandos descritos, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 4.259.467; y los poliorganosiloxanos duros descritos, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 4.355.147.
- 15 32. Elastómeros de silicona, por ejemplo cauchos de silicona líquida (LSR). Están disponibles cauchos de silicona líquida de Dow Chemical y se describen por ejemplo en las patentes estadounidenses n.ºs 6.569.536; 6.420.038; 6.297.291; 6.218.466; 6.130.272; 5.994.461; 5.989.719; 5.973.030; 5.908.888; 5.880.199; 5.877.256; 5.859.094; 5.789.084 y 5.661.210. Las descripciones de estas patentes estadounidenses se incorporan como referencia.
- 20 33. Policetiminas en combinación con resinas de poliacetoacetato acrílicas insaturadas o con resinas acrílicas insaturadas. Las resinas acrílicas insaturadas incluyen los uretano-acrilatos, poliéter-acrilatos, copolímeros de vinilo o acrílo con grupos insaturados colgantes y las melaminas acriladas. Las policetiminas se preparan a partir de poliaminas y cetonas en presencia de un catalizador de ácido.
34. Composiciones curables por radicación que contienen monómeros u oligómeros etilénicamente insaturados y un oligómero alifático poliinsaturado.
35. Resinas de epoximelamina tales como resinas epoxídicas estables frente a la luz reticuladas mediante una resina de melamina con alto contenido en sólidos co-esterificada epoxi funcional tal como LSE-4103 (Monsanto).
- 25 También se incluyen olefina termoplástica (TPO), elastómeros termoplásticos, polieterimida, polimetilpenteno, poli(éter de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), polisulfona o politetrafluoroetileno (PTFE). Algunos polímeros de interés técnico específico incluyen:
- Polisulfona (PSF)
 - Poliétersulfona (PES)
 - 30 • Polifenilsulfona (PPS)
 - Poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF)
 - Polipropileno (PP)
 - Polietileno (PE)
 - Celulosa, acetatos de celulosa (CA), nitrato de celulosa
 - 35 • Poliamida (PA)
 - Poliacrilonitrilo (PAN)
 - Politetrafluoroetileno (PTFE)
 - Policarbonato (PC)
 - Poli(metacrilato de metilo) (PMMA).
- 40 En particular, los presentes polímeros son los que se emplean normalmente en aplicaciones médicas, por ejemplo poliuretanos, policarbonato, cauchos de silicona líquida, polietileno, polipropileno, copolímeros de

polietileno/polipropileno o materiales compuestos de polímero.

5 Materiales compuestos de polímero son por ejemplo materiales compuestos de productos naturales, por ejemplo un producto natural mezclado con un polímero termoplástico tal como una poliolefina. Tales materiales compuestos se dan a conocer en la solicitud estadounidense publicada n.º 20040235983, cuya descripción se incorpora por el presente documento como referencia. Productos naturales son por ejemplo harina de madera, lino, cáñamo, yute, kenaf o cáscara de arroz. El polímero termoplástico es por ejemplo polietileno o polipropileno.

Los aditivos de plata antimicrobianos de la invención pueden añadirse al sustrato de polímero individualmente o mezclados entre sí. Si se desea, los componentes individuales pueden mezclarse entre sí antes de la incorporación en el polímero por ejemplo mediante combinación en seco.

10 La incorporación de los aditivos de plata de la invención se lleva a cabo mediante métodos conocidos tales como combinación en seco en forma de un polvo, o mezclado en húmedo en forma de disoluciones, dispersiones o suspensiones por ejemplo en un disolvente inerte, agua o aceite. Los aditivos de la invención pueden incorporarse, por ejemplo, antes o después del moldeo o también mediante la aplicación del aditivo disuelto o dispersado o mezcla de aditivos al material de polímero, con o sin evaporación posterior del disolvente o el agente de dispersión/suspensión. Pueden añadirse directamente al aparato de procesamiento (por ejemplo prensas extrusoras, mezcladoras internas, etc.), por ejemplo como un polvo o una mezcla seca o como disolución o dispersión o suspensión.

20 La incorporación puede llevarse a cabo en cualquier depósito que pueda calentarse equipado con un agitador, por ejemplo en un aparato cerrado tal como una amasadora, una mezcladora o un recipiente con agitación. La incorporación se lleva a cabo preferiblemente en una prensa extrusora o en una amasadora. El procesamiento puede tener lugar en una atmósfera inerte o en presencia de oxígeno.

La adición de los aditivos de plata al sustrato de polímero puede llevarse a cabo en todas las máquinas de mezclado habituales en las que el polímero se funde y se mezcla con los aditivos. Los expertos en la técnica conocen máquinas adecuadas. Son predominantemente mezcladoras, amasadoras y prensas extrusoras.

25 El procesamiento incluye extrusión, co-amasado, pultrusión, moldeo por compresión, extrusión de láminas, termoconformado, moldeo por inyección o moldeo rotacional. El procedimiento se lleva a cabo preferiblemente en una prensa extrusora introduciendo los aditivos durante el procesamiento.

30 Máquinas de procesamiento particularmente preferidas son prensas extrusoras de un solo husillo, prensas extrusoras de doble husillo contrarrotatorias o co-rotatorias, dispositivos de rotomoldeo, prensas extrusoras de engranajes planetarios, prensas extrusoras de anillos o co-amasadoras. También es posible usar máquinas de procesamiento dotadas de al menos un compartimiento de eliminación de gases al que puede aplicarse un vacío.

Se describen prensas extrusoras y amasadoras adecuadas, por ejemplo, en Handbuch der Kunststoffextrusion, vol. 1 Grundlagen, Editors F. Hensen, W. Knappe, H. Potente, 1989, págs. 3-7, ISBN:3-446-14339-4 (vol. 2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7).

35 Por ejemplo, la longitud del husillo es de 1-60 diámetros del husillo, preferiblemente 35-48 diámetros del husillo. La velocidad de rotación del husillo es preferiblemente de 10-600 rotaciones por minuto (rpm), de manera muy particularmente preferible 25-300 rpm.

40 El rendimiento máximo depende del diámetro, la velocidad de rotación y la fuerza impulsora del husillo. El procedimiento de la presente invención también puede llevarse a cabo a un nivel inferior al rendimiento máximo variando los parámetros mencionados o empleando máquinas de pesaje que suministran cantidades de dosificación.

Los aditivos de plata pueden mezclarse previamente o añadirse individualmente.

45 Los aditivos de plata de la invención también pueden añadirse al polímero en forma de una mezcla madre ("concentrado") que contiene los componentes en una concentración de, por ejemplo, aproximadamente el 1% a aproximadamente el 40% y preferiblemente de aproximadamente el 2% a aproximadamente el 20% en peso incorporada en un polímero. El polímero no debe ser necesariamente idéntico al polímero en el que se añaden finalmente los aditivos. En tales operaciones, el polímero puede usarse en forma de polvo, gránulos, disoluciones, suspensiones o en forma de látex.

50 La incorporación puede tener lugar antes de o durante la operación de conformado, o mediante la aplicación del compuesto dispersado al polímero, con o sin evaporación posterior del disolvente. Una posibilidad adicional para incorporar los aditivos de la invención en los sustratos de polímero es añadirlos antes, durante o directamente después de la polimerización de los monómeros correspondientes o antes de la reticulación. En este contexto, los

aditivos de la invención pueden añadirse tal como están o de lo contrario en forma encapsulada (por ejemplo en ceras, aceites o polímeros).

5 Los polímeros que contienen los aditivos de la invención descritos en el presente documento pueden usarse para la producción de moldes, artículos rotomoldeados, artículos moldeados por inyección, artículos moldeados por soplado, perfiles, películas, materiales textiles tejidos y no tejidos, y similares.

Cuando el artículo de plástico es para el sector médico, es por ejemplo un catéter, un tubo flexible, un tubo, una válvula, artículos para urología, cemento óseo, material textil, cepillos de dientes, plásticos de silicona, películas, tejidos, pañales y similares.

Los recubrimientos según esta invención contienen un aglutinante que forma películas.

10 En principio, el aglutinante puede ser cualquier aglutinante que sea habitual en la industria, por ejemplo los descritos en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, vol. A18, págs. 368-426, VCH, Weinheim 1991. En general, es un aglutinante que forma películas basado en una resina termoplástica o termoendurecible, predominantemente en una resina termoendurecible. Ejemplos de las mismas son resinas alquídicas, acrílicas, acrílicas-alquídicas, de poliéster, fenólicas, de melamina, epoxídicas y de poliuretano y mezclas de las mismas.

15 El aglutinante puede ser un aglutinante curable en frío o curable en caliente; la adición de un catalizador de curado puede ser ventajosa. Se describen catalizadores adecuados que aceleran el curado del aglutinante, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A18, pág. 469, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991.

Los presentes recubrimientos se emplean por ejemplo como recubrimiento superior para plásticos o metal o como recubrimiento de madera.

20 Ejemplos de composiciones de recubrimiento que contienen aglutinantes específicos son:

1. pinturas basadas en resinas alquídicas, de acrilato, de poliéster, epoxídicas o de melamina reticulables en frío o en caliente o mezclas de tales resinas, si se desea con la adición de un catalizador de curado;

2. pinturas de poliuretano de dos componentes basadas en resinas de poliéter, poliéster o acrilato que contienen hidroxilo e isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;

25 3. pinturas de poliuretano de un componente basadas en isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos bloqueados que se desbloquean durante el horneado, si se desea con la adición de una resina de melamina;

4. pinturas de poliuretano de un componente basadas en un agente de reticulación de trisalcoxycarboniltriaquina y una resina que contiene grupos hidroxilo tal como resinas de acrilato, poliéster o poliéter;

30 5. pinturas de poliuretano de un componente basadas en uretano-acrilatos o poli(uretano-acrilatos) alifáticos o aromáticos que tienen grupos amino libres dentro de la estructura de uretano y resinas de melamina o resinas de poliéter, si es necesario con catalizador de curado;

6. pinturas de dos componentes basadas en (poli)cetiminas e isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;

35 7. pinturas de dos componentes basadas en (poli)cetiminas y una resina de acrilato insaturada o una resina de poliactetoacetato o éster metílico de metacrilamidoglicolato;

8. pinturas de dos componentes basadas en poliacrilatos y poliepóxidos que contienen carboxilo o amino;

9. pinturas de dos componentes basadas en resinas de acrilato que contienen grupos anhídrido y en un componente de polihidroxilo o poliamino;

10. pinturas de dos componentes basadas en anhídridos y poliepóxidos que contienen acrilato;

40 11. pinturas de dos componentes basadas en (poli)oxazolininas y resinas de acrilato que contienen grupos anhídrido, o resinas de acrilato insaturadas, o isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;

12. pinturas de dos componentes basadas en poliacrilatos y polimalonatos insaturados;

13. pinturas de poliacrilato termoplásticas basadas en resinas de acrilato termoplásticas o resinas de acrilato de

reticulación externa en combinación con resinas de melamina eterificadas;

14. sistemas de pinturas basados en resinas de acrilato modificadas con siloxano o modificadas con flúor.

5 Las composiciones de recubrimientos también pueden comprender componentes adicionales, siendo ejemplos disolventes, pigmentos, colorantes, plastificantes, estabilizadores, agentes tixotrópicos, catalizadores de secado y/o agentes de nivelación. Ejemplos de posibles componentes son los descritos en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, vol. A18, págs. 429-471, VCH, Weinheim 1991.

10 Posibles catalizadores de secado o catalizadores de curado son, por ejemplo, compuestos organometálicos, aminas, resinas que contienen amino y/o fosfinas. Ejemplos de compuestos organometálicos son carboxilatos de metales, especialmente los de los metales Pb, Mn, Co, Zn, Zr o Cu, o quelatos de metales, especialmente los de los metales Al, Ti o Zr, o compuestos organometálicos tales como por ejemplo compuestos de organoestaño.

Ejemplos de carboxilatos de metales son los estearatos de Pb, Mn o Zn, los octoatos de Co, Zn o Cu, los naftenatos de Mn y Co o los correspondientes linoleatos, resinatos o talatos.

15 Ejemplos de quelatos de metales son los quelatos de aluminio, titanio o zirconio de acetilacetona, acetilacetato de etilo, salicilaldehído, salicilaldoxima, o-hidroxiacetofenona o trifluoroacetilacetato de etilo y los alcóxidos de estos metales.

Ejemplos de compuestos de organoestaño son óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o dioctoato de dibutilestaño.

20 Ejemplos de aminas son, en particular, aminas terciarias, por ejemplo tributilamina, trietanolamina, N-metildietanolamina, N-dimetiletanolamina, N-etilmorfolina, N-metilmorfolina o diazabicyclooctano (trietilendiamina) y sales de las mismas. Ejemplos adicionales son sales de amonio cuaternario, por ejemplo cloruro de trimetilbencilamonio.

Resinas que contienen amino son simultáneamente aglutinante y catalizador de curado. Ejemplos de las mismas son copolímeros de acrilato que contienen amino.

El catalizador de curado usado también puede ser una fosfina, por ejemplo trifenilfosfina.

25 Las composiciones de recubrimientos también pueden ser composiciones de recubrimiento curables por radiación. En este caso, el aglutinante comprende esencialmente compuestos monoméricos u oligoméricos que contienen enlaces etilénicamente insaturados, que tras su aplicación se curan mediante radiación actínica, es decir, se convierten en una forma de alto peso molecular, reticulada. Cuando el sistema se cura con UV, también contiene generalmente un fotoiniciador. Se describen sistemas correspondientes en la publicación mencionada anteriormente
30 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, vol. A18, páginas 451-453.

Las composiciones de recubrimientos según la invención pueden aplicarse a cualquier sustrato deseado, por ejemplo a materiales de metal, madera, plástico, cerámica o materiales compuestos de plástico-madera.

35 También se da a conocer el uso de las presentes composiciones de recubrimientos para proteger una superficie de madera, por ejemplo mediante la incorporación de los presentes aditivos de plata en un barniz, una pintura, una tintura o impregnación sobre madera. Por tanto, la presente invención también se refiere a un método para proporcionar actividad antimicrobiana a una superficie de madera, método que comprende aplicar una presente composición de recubrimiento, especialmente un barniz, una pintura, una tintura o impregnación sobre madera. Los componentes de plata pueden aplicarse como parte de una tintura o impregnación o como parte de un recubrimiento superior.

40 En el caso de que el recubrimiento de madera sea una tintura o impregnación, se usa preferiblemente un disolvente seleccionado por ejemplo del grupo que consiste en hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos cicloalifáticos, hidrocarburos aromáticos, alcoholes, éteres, ésteres, cetonas, glicoles, glicol éteres, ésteres de glicol, poliglicoles o mezclas de los mismos. Preferiblemente en este caso el aglutinante se selecciona del grupo que consiste en resinas alquídicas, resinas alquídicas modificadas, resinas acrílicas autorreticulantes o no autorreticulantes, resinas de poliéster, aceites de secado, resinas fenólicas, nitrocelulosa o mezclas de las mismas.
45

Son posibles otros aditivos como fungicidas o insecticidas. Ejemplos de fungicidas útiles son óxido de tributilestaño, sales de fenilmercurio, naftenato de cobre, 1-cloronaftaleno o pentaclorofenol. Ejemplos de insecticidas útiles son DDT, dieldrina, lindano, azaconazol, cipermetina, cloruro de benzalconio, propiconazol o paratión.

5 Cualquier composición de recubrimiento adecuada para recubrir madera puede usarse como recubrimiento superior. Normalmente contendrá un aglutinante, disuelto o dispersado en un disolvente orgánico o en agua o una mezcla de agua y disolvente. El aglutinante puede ser normalmente una resina de recubrimiento de superficie que se seca al aire o se endurece a temperatura ambiente. Ejemplos de tales aglutinantes son nitrocelulosa, poli(acetato de vinilo), poli(cloruro de vinilo), resinas de poliéster insaturadas, poliácridatos, poliuretanos, resinas epoxídicas, resinas fenólicas y especialmente resinas alquídicas. El aglutinante también puede ser una mezcla de diferentes resinas de recubrimiento de superficie. Siempre que los aglutinantes sean aglutinantes curables, se usan normalmente junto con un endurecedor y/o acelerador.

10 La capa superior también puede ser una formulación libre de disolventes, curable por radiación de compuestos fotopolimerizables. Ejemplos ilustrativos son mezclas de acrilatos o metacrilatos, mezclas de poliéster/estireno insaturadas o mezclas de otros monómeros u oligómeros etilénicamente insaturados.

15 La capa superior puede contener un colorante y/o un pigmento y/o una carga soluble. El pigmento puede ser un pigmento orgánico, inorgánico o metálico. Los pigmentos pueden ser opacos o transparentes tales como por ejemplo óxidos de hierro transparentes. La carga puede ser normalmente caolín, carbonato de calcio o silicato de aluminio. Preferiblemente la capa superior es un barniz claro, es decir, no contiene componentes no disueltos.

La presente invención es útil particularmente para las siguientes aplicaciones:

en aplicaciones domésticas, tales como muebles, pisos de madera, cartones grises o maderamen;

aplicaciones de exteriores tales como cercas, piezas de construcción, fachadas de madera, marcos de ventana y similares.

20 Las presentes composiciones de recubrimientos pueden aplicarse a los sustratos mediante los métodos habituales, por ejemplo mediante cepillado, pulverización, vertido, inmersión o electroforesis; véase también Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, vol. A18, págs. 491-500.

25 Dependiendo del sistema de aglutinantes, los recubrimientos pueden curarse a temperatura ambiente o mediante calentamiento. Los recubrimientos pueden curarse por ejemplo a 50 - 150°C, y en el caso de recubrimientos de polvo o recubrimientos con rodillo incluso a temperaturas superiores.

30 Las composiciones de recubrimientos pueden comprender un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes en los que el aglutinante es soluble. Las composiciones de recubrimientos pueden ser por lo demás una disolución o dispersión acuosa. El vehículo también puede ser una mezcla de disolvente orgánico y agua. La composición de recubrimiento puede ser una pintura con alto contenido en sólidos o puede estar libre de disolvente (por ejemplo un material de recubrimiento de polvo). Recubrimientos de polvo son, por ejemplo, los descritos en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª ed., A18, páginas 438-444. El material de recubrimiento en polvo también puede tener la forma de una suspensión de polvo (dispersión del polvo preferiblemente en agua).

Los pigmentos pueden ser pigmentos inorgánicos, orgánicos o metálicos. Las presentes composiciones de recubrimientos pueden no contener pigmentos y pueden usarse como una capa transparente.

35 Los aditivos de plata se añaden simplemente a la composición de recubrimiento, o bien juntos o bien por separado, en cualquier punto antes del curado del recubrimiento.

Ejemplos

40 Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención. A menos que se indique lo contrario, las cantidades son en tanto por ciento en peso. Con respecto a la plata soportada, el tanto por ciento en peso indicado se basa en la plata. Temperatura ambiente indica generalmente una temperatura del intervalo 20-25°C.

Ejemplo 1

Se mezcla en tambor polipropileno hasta contener el 0,01 o el 0,1% en peso de plata elemental, y el 0,001 o el 0,01% en peso de plata soportada sobre una zeolita o un vidrio, basándose en el peso de polímero.

45 Se componen estas mezclas individualmente usando una prensa extrusora de doble husillo de 27 mm de Leistritz. Se enfría la masa fundida en un canal de agua y se convierte la hebra en gránulos mediante una granuladora Conair - Jetro modelo 304.

Se convierten las mezclas de 45 kg cada una en tejidos no tejidos ablandados por soplado usando una línea piloto de ablandado por soplado Reifenhäuser de 500 mm.

Los tejidos no tejidos presentan una actividad antimicrobiana extraordinaria.

Ejemplo 2

5 Se incorporan plata elemental, al 1%, y plata soportada sobre zeolita o sobre un vidrio, al 0,1%, en peso de plata basándose en el peso de los sólidos de la resina, en un recubrimiento de poliéster uretano de dos componentes basado en un poliéster polioli disponible comercialmente e isocianurato disponible comercialmente. Se cataliza el sistema de recubrimiento con dilaurato de dibutilestaño al 0,015% basándose en los sólidos de resina totales.

10 Se aplica la formulación de recubrimiento mediante disposición sobre portaobjetos de vidrio transparentes de aproximadamente 4" x 6" hasta un grosor de película de aproximadamente 2 milésimas de pulgada (0,002").

Se curan estas películas en un horno a 120°F (49°C).

Las películas de poliéster uretano presentan una actividad antimicrobiana extraordinaria.

Ejemplo 3

15 Se combina en seco polietileno de calidad para película con una cantidad apropiada de aditivos de plata, y luego se componen en estado fundido a 200°C para dar gránulos de "mezcla madre". Se combinan en seco los gránulos de "mezcla madre" completamente formulados con resina de polietileno para obtener las concentraciones de estabilizador finales deseadas. Las formulaciones típicas contienen plata elemental a aproximadamente el 2% y plata soportada a aproximadamente el 0,02%, un estearato de metal tal como estearato de calcio a del 0,05% al 0,5%, una fosfita a del 0% al 0,1%, un antioxidante fenólico a del 0% al 1,25%, una N,N-dialquilhidroxilamina a del 0% al 0,1% y opcionalmente una amina impedida a del 0% al 2,0%. Entonces se sopla esta resina completamente formulada estabilizada a 200°C para dar una película gruesa de 150 micrómetros sobre una línea de película DOLCI.

20

La película de PE presenta una actividad antimicrobiana extraordinaria.

Ejemplo 4

25 Se mezclan gránulos de poliuretano con el 1 por ciento en peso de plata elemental y el 0,04 por ciento en peso de plata soportada sobre una zeolita o sobre un vidrio. Se extruyen los gránulos y se moldean por compresión para dar placas de 125 milésimas de pulgada.

Las placas de poliuretano presentan una actividad antimicrobiana extraordinaria.

Ejemplo 5

30 Se preparan láminas de caucho de silicona líquida tal como se describe en la patente estadounidense n.º 5.973.030. Se incluyen adicionalmente en las formulaciones del 0,01 al 1 por ciento en peso de plata elemental y del 0,001 al 0,01 por ciento en peso de plata soportada sobre una zeolita o sobre un vidrio. Por ejemplo, se emplea el 1,2 por ciento en peso de plata elemental y se emplea el 0,05 por ciento en peso de plata soportada sobre una zeolita o sobre un vidrio.

Las láminas presentan una actividad antimicrobiana extraordinaria.

Ejemplo 6

35 Se recubre una formulación de recubrimiento industrial acrílica transparente a base de agua que contiene el 1 por ciento en peso de plata elemental y el 0,06 por ciento en peso de plata soportada sobre una zeolita o sobre un vidrio sobre portaobjetos de vidrio a 2 milésimas de pulgada de grosor.

Los portaobjetos recubiertos presentan una actividad antimicrobiana excelente.

Ejemplo 7

40 Se prepara un recubrimiento de poliuretano a base de disolvente que contiene el 1 por ciento en peso de plata elemental y el 0,04 por ciento en peso de plata soportada sobre una zeolita o sobre un vidrio. Se aplica el recubrimiento a portaobjetos de vidrio a 2 milésimas de pulgada de grosor.

Los portaobjetos recubiertos presentan una actividad antimicrobiana extraordinaria.

Ejemplo 8

Se formula un recubrimiento industrial con base de agua curable por UV transparente mezclando los componentes con un agitador de alta velocidad (véase la tabla a continuación).

	% en peso
Alberdingk Lux 399 (dispersión de copolímero de acrilato-poliuretano), Alberdingk Boley	98,3
Borchigel L 75 N (espesante), Borchers	0,3
Byk 347 (agente humectante), Byk Chemie	0,4
IRGACURE 500 (fotoiniciador), Ciba	1,0

5

A la formulación preparada, se le añade la plata elemental (el 0,5% en peso de plata con respecto a la formulación total) y la plata soportada sobre una zeolita o sobre un vidrio (el 0,005% en peso de plata con respecto a la formulación total), y se agita a alta velocidad de cizallamiento (2000 rpm) durante 30 minutos a temperatura ambiente. Para el fin de comparación, se preparan de la misma manera formulaciones control que contienen la plata elemental sola, plata soportada sola o nada de plata en absoluto.

10

Se aplica el recubrimiento con una recubridora de rendija de 50 µm a paneles de aluminio recubiertos de color blanco, se seca durante 10 minutos a 60°C y se cura con dos lámparas de vapor de mercurio a presión media (2 x 80 W/cm) a 5 m/min. para pruebas microbiológicas.

Ejemplo 9

15 Se preparan recubrimientos de poliuretano con base de disolvente en 2 paquetes según el siguiente procedimiento:

se añade la plata elemental (el 5% en peso con respecto a la formulación de base molturada) y la plata soportada sobre una zeolita o sobre un vidrio (el 5% en peso con respecto a la formulación de base molturada) al aglutinante y el disolvente como formulación de base molturada y se agita a alta velocidad de cizallamiento durante 10 minutos hasta que se logra un tamaño de partícula inferior a 5 µm.

20 Formulación de base molturada:

	% en peso
Macrynal SM 510n (el 60% de copolímero acrílico en el 10% de hidrocarburos aromáticos, el 20% de xileno, el 10% de acetato de n-butilo)	79,0
Acetato de butilglicol (disolvente)	11,0
Zeolita o vidrio que contiene plata (el 1,1%)	5,0
Plata elemental	5,0
Suma	100,0

Se preparó la formulación de recubrimiento mezclando los componentes del componente A y añadiendo el componente B al final antes de la aplicación (véase la tabla a continuación). El contenido de plata elemental en la formulación total es del 1% en peso de plata y el contenido de plata soportada sobre una zeolita o sobre un vidrio en la formulación total es del 0,011% en peso de plata.

25

Formulación de recubrimiento:

Componente A:	% en peso
Base molturada	28,0
Macrynal SM 510n (el 60% de copolímero acrílico en el 10% de hidrocarburos aromáticos, el 20% de xileno, el 10% de acetato de n-butilo)	52,3
Acetato de butilglicol (disolvente)	9,7
Solvesso 100 (mezcla de hidrocarburos aromáticos)	6,2
Metil isobutil cetona (disolvente)	3,6
Byk 300 (el 52% de disolución de un copolímero de dimetilpolisiloxano modificado con poliéter en xileno/isobutanol (4/1))	0,2
Componente B:	
Desmodur N 75 (el 75% de isocianato alifático en acetato de metoxipropilo/xileno (1/))	40,0
Suma	140,0

Se pulveriza cada formulación de recubrimiento sobre paneles de aluminio recubiertos de color blanco (grosor de película seca: 40 µm) y se seca durante 30 minutos a 80°C para pruebas microbiológicas.

5 Ejemplo 10: AATCC-100 modificada

Este método de prueba es una modificación de la norma AATCC 100-1998 para la evaluación de acabados antibacterianos sobre materiales textiles. El método permite someter a prueba materiales textiles así como superficies duras para determinar la actividad antimicrobiana.

- 10 Se inoculan superficies duras equipadas con un recubrimiento antimicrobiano con un recuento de células definido de un organismo de prueba específico. Tras tiempos de incubación apropiados, se determina el recuento de células sobre los materiales con acabados antimicrobianos y se compara con un control que no contiene ningún antimicrobiano.

Dependiendo de la aplicación, la probeta puede incubarse previamente en una disolución apropiada como agua, agua desionizada o NaNO₃ 7 mM.

- 15 Se inoculan dos muestras por recubrimiento antimicrobiano. Se coloca cada muestra en una placa de Petri estéril (55 mm) y se inocula con una cantidad apropiada de suspensión bacteriana (100 µl – 200 µl) dando como resultado una concentración final de bacterias en la muestra de ~10⁵ ufc (unidades formadoras de colonias). Se incuban las muestras inoculadas en una cámara húmeda a 37°C durante 24 horas. Tras la incubación, se añaden 10 ml de tampón de inactivación a las placas de Petri de cada muestra. Tras agitar las placas durante 1 min. con el fin de recolectar los organismos supervivientes, se prepara una serie de diluciones en agua. Se siembran en placa 100 µl de las suspensiones no diluidas y de las diluciones 1:10 y 1:1000 por medio de un sembrador en placa espiral sobre agar de soja tríptico con agentes de inactivación.

Entonces se incuban estas placas durante 24 - 48 horas (el tiempo de incubación depende de las bacterias usadas) a 37°C.

- 25 Tras la incubación, se cuentan las colonias visibles y se facilitan los resultados como unidades formadoras de colonia por muestra [ufc/muestra] según la siguiente fórmula:

$$\text{ufc/placa} \times \text{factor de dilución} \times 10 \times 10$$

ES 2 426 216 T3

El límite de detección de este método es de <100 células/muestra si no aparece ninguna colonia de bacterias sobre la placa de la suspensión no diluida.

- 5 Generalmente, se compara el número de organismos [ufc/muestra] sobre las muestras equipadas con propiedades antimicrobianas con los recuentos de células eluidas de muestras control no tratadas tras la incubación durante un tiempo apropiado. La diferencia entre estos dos valores proporciona información acerca de la eficacia del acabado o recubrimiento antimicrobiano sometido a prueba del material.

Medios sólidos

Agar peptona de caseína-harina de soja:

- 10 Agar de soja trípico de Merck n.º 18360: peptona al 2% (a partir de caseína y harina de soja), NaCl al 0,5%, agar-agar al 1,5% que contiene Tween[®] 80 al 3%, lecitina al 0,3% y L-histidina al 0,1% (placas de Petri con 18 ml de agar).

Medios líquidos

Medio de cultivo:

Caldo de peptona de caseína-harina de soja

- 15 Medio de inactivación:

Tampón fosfato 0,07 M, pH 7,4 que contienen Tween 80 al 1% y lecitina al 0,3%.

Organismos de prueba

Escherichia coli ATCC 10536

Resultados con recubrimiento transparente a UV del ejemplo 8:

- 20 [ufc/muestra]

Muestras	Antes de la incubación previa	Después de la incubación previa en agua	Después de la incubación previa en agua desionizada	Después de la incubación previa en NaNO ₃ 7 mM
Sin plata (control)	3,0*10 ⁶	1,0*10 ⁵	1,8*10 ⁷	4,7*10 ⁵
	2,8*10 ⁶	4,5*10 ⁵	1,5*10 ⁷	5,6*10 ⁵
El 0,5% de plata sobre soporte*	<100	8,5*10 ⁵	1,5*10 ⁷	9,5*10 ⁵
(comparación)	<100	1,7*10 ⁶	9,2*10 ⁶	9,4*10 ⁵
El 0,5% de plata sobre soporte*/elemental** (invención)	<100	<100	<100	<100
	<100	<100	2,3*10 ³	1,0*10 ³

Cultivo durante la noche de *Escherichia coli* ATCC 10536: 2,2x10⁹ ufc/ml

* Plata sobre vidrio/zeolita IRGAGUARD[®] B6000, disponible de Ciba.

** La plata elemental usada es microplata del documento US-6984392.

Ejemplo 11: Caucho de silicona líquida (LSR) antimicrobiano

Se moldea por compresión el polímero con aditivo de la invención a 350°F (aproximadamente 177°C) durante 10 minutos, produciendo placas moldeadas (3X3 pulgadas X 125 milésimas de pulgada; 23 gramos cada una).

5 Para el fin de comparación, se preparan de la misma manera formulaciones control que contienen la plata elemental sola, plata soportada sola o nada de plata en absoluto. Se realiza la evaluación de la actividad antimicrobiana según Bechert *et al.*, Nature Medicine 6, 1053 (2000); el umbral antimicrobiano para “Comienzo DO [h] - neto” es de 6 horas. Las muestras se someten a prueba o bien sin incubación previa (lo que representa la eficacia inmediata) o bien tras 72 h de incubación previa (NaNO3 ac. 7 mM.; lo que simula la exposición prolongada a agua).

Se compilan los resultados en la siguiente tabla; evaluación:

10 + acción antimicrobiana,

- sin acción antimicrobiana

Formulación	Antimicrobianos	Comienzo DO [h] - neto			
		incubación previa de 72 h	incubación previa de 72 h	sin incubación previa	sin incubación previa
		<i>S. Epi</i>	<i>E. Coli</i>	<i>S. Epi</i>	<i>E. Coli</i>
control	Ninguno	-	-	-	-
comparación	El 1% de plata elemental**	+	+	-	+
comparación	El 0,5% de plata sobre soporte*	-	-	-	-
comparación	El 2% de plata sobre soporte*	-	+	-	+
invención	El 1% de plata elemental** + el 0,5% de plata sobre soporte*	+	+	+	+
invención	El 1% de plata elemental** + El 2% de plata sobre soporte*	+	+	+	+
* Que contiene zeolita con plata; IRGAGUARD® B5000 disponible de Ciba.					
** La plata elemental usada es microplata del documento US-6984392.					

REIVINDICACIONES

1. Recubrimiento o polímero antimicrobiano, recubrimiento o polímero que comprende una cantidad antimicrobiana eficaz de plata elemental y plata soportada, en el que la plata soportada está soportada sobre una zeolita o un vidrio.
- 5 2. Recubrimiento o polímero antimicrobiano según la reivindicación 1, en el que la plata soportada está soportada sobre una zeolita.
3. Recubrimiento o polímero antimicrobiano según la reivindicación 1, en el que la plata soportada está soportada sobre vidrio.
4. Recubrimiento o polímero antimicrobiano según la reivindicación 1, en el que la razón en peso/peso de plata elemental/plata soportada, basándose en la plata, es de desde 10:1 hasta 1000:1.
- 10 5. Recubrimiento o polímero antimicrobiano según la reivindicación 1, en el que la plata elemental está presente desde el 0,01 hasta el 5,0 por ciento en peso, y en el que la plata soportada está presente desde el 0,001 hasta el 0,2 por ciento en peso, basándose en el peso de los sólidos de recubrimiento o de polímero.
- 15 6. Recubrimiento o polímero antimicrobiano según la reivindicación 1, en el que la plata elemental está presente desde aproximadamente el 0,01 hasta el 2,0 por ciento en peso, especialmente del 0,01 al 1,0 por ciento en peso, y en el que la plata soportada está presente desde aproximadamente el 0,01 hasta el 0,2 por ciento en peso, especialmente del 0,05 al 0,2 por ciento en peso, basándose en el peso de los sólidos de recubrimiento o de polímero.
7. Recubrimiento o polímero antimicrobiano según la reivindicación 1, en el que la plata elemental está presente como nanopartículas o micropartículas metálicas.
- 20 8. Polímero antimicrobiano según la reivindicación 1, que es una fibra, una película, una pieza moldeada o un material textil tejido o no tejido.
9. Polímero antimicrobiano según la reivindicación 1, que es poliuretano, policarbonato, caucho de silicona líquida, polietileno, polipropileno, copolímero de polietileno/polipropileno o es un material compuesto de polímero.
10. Recubrimiento antimicrobiano según la reivindicación 1.
- 25 11. Recubrimiento antimicrobiano según la reivindicación 1, que es un recubrimiento sobre plástico, madera, metal, cerámica o un material compuesto de plástico-madera.
12. Recubrimiento o polímero antimicrobiano según la reivindicación 1, que contiene adicionalmente uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en estabilizadores frente a la luz, antioxidantes, antimicrobianos adicionales tales como absorbentes de UV y/o aminas estéricamente impedidas, fosfitas, fosfonitas, agentes de nucleación, cargas, plastificantes, pigmentos, agentes ignífugos, agentes antiestáticos.
- 30 13. Método para proporcionar un recubrimiento o polímero con actividad antimicrobiana, método que comprende incorporar en el mismo una cantidad antimicrobiana eficaz de plata elemental y plata soportada, en el que la plata soportada está soportada sobre una zeolita o un vidrio.
- 35 14. Uso de una combinación de plata elemental y plata soportada, en el que la plata soportada está soportada sobre una zeolita o un vidrio, para proporcionar un recubrimiento o polímero con actividad antimicrobiana.