

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 616**

51 Int. Cl.:

A01N 59/16 (2006.01)

C08K 5/06 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2008 E 08760282 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.09.2014 EP 2155815**

54 Título: **Composiciones antimicrobianas de poliolefina y poliéster**

30 Prioridad:

11.06.2007 US 934140 P

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

17.11.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LEUKEL, JOERG;
RIEFFEL, THI THOA;
DEISENROTH, TED;
LIN, I-CHYANG y
FAY, JOSEPH JAMES**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 522 616 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

Composiciones antimicrobianas de poliolefina y poliéster

5 La presente invención está dirigida a composiciones antimicrobianas de poliolefina y poliéster, por ejemplo piezas moldeadas, fibras o películas de poliolefina y poliéster. Se proporcionan poliolefinas y poliésteres con una excelente actividad antimicrobiana permanente mediante la incorporación en los mismos de una combinación de un aditivo antimicrobiano de plata y un determinado aditivo de humectabilidad.

Antecedentes

Se describe plata soportada sobre zeolita en las patentes de Estados Unidos nº 4.775.585; 4.911.898; 4.911.899 y 6.071.542.

10 Se divulga también plata soportada sobre zeolita en la patente de Estados Unidos nº 6.585.989.

Se describe plata soportada sobre vidrio, por ejemplo, en la solicitud de patente de Estados Unidos nº 2005/0233888.

La patente de Estados Unidos nº 6.984.392 divulga plata antimicrobiana a nanoescala.

El documento WO 2006/051048 divulga composiciones poliméricas antimicrobianas.

15 La patente de Estados Unidos nº 6.784.235 y la solicitud de patente publicada en Estados Unidos nº 2002/0169429 describen determinados alcoholes alcoxilados como aditivos de humectabilidad para poliolefinas.

La solicitud de patente de Estados Unidos nº 2006/0020066 se dirige a composiciones humectables de poliéster que comprenden alquilsulfonatos metálicos.

20 Se ha encontrado que las composiciones de poliolefina y poliéster que comprenden agentes antimicrobianos de plata y determinados aditivos de humectabilidad se proporcionan con una excelente actividad antimicrobiana permanente.

Sumario

Se describen composiciones de poliolefina o poliéster con una actividad antimicrobiana duradera que comprenden un sustrato de poliolefina o poliéster e

25 incorporado en el mismo

un agente antimicrobiano de plata y un aditivo de humectabilidad seleccionado de entre el grupo que consiste en alcoholes etoxilados y alquilsulfonatos metálicos.

Se describe también un procedimiento para conferir una actividad antimicrobiana duradera a composiciones de poliolefina o poliéster, comprendiendo dicho procedimiento

30 incorporar en un sustrato de poliolefina o poliéster

un agente antimicrobiano de plata y un aditivo de humectabilidad seleccionado de entre el grupo que consiste en alcoholes etoxilados y alquilsulfonatos metálicos.

Descripción detallada

35 El agente antimicrobiano de plata puede ser cualquier forma de plata antimicrobiana conocida. Puede ser, por ejemplo, plata soportada sobre una zeolita, plata soportada sobre un vidrio, plata elemental, plata elemental a microescala o nanoescala, plata elemental dispersa en aceite de silicona (polimetildisiloxano), cloruro de plata, nitrato de plata, sulfato de plata, fosfato de plata, zirconato de plata, o apatita de plata.

La plata soportada sobre una zeolita se divulga, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos nº 4.775.585; 4.911.898; 4.911.899; 6.071.542 o 6.585.989.

40 Una zeolita es generalmente un aluminosilicato que tiene una estructura básica desarrollada tridimensional y se representa generalmente como $xM_2/n \cdot OAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot H_2O$, escrita con Al_2O_3 como base, en el que M representa un ion metálico intercambiable con otro ion, que normalmente es el ion de un metal monovalente o divalente; n se corresponde con la valencia del metal; x es un coeficiente del óxido metálico; y es un coeficiente de la 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, esto es, la plata es retenida en los sitios de intercambio iónico de la zeolita.

45

La plata soportada sobre una zeolita puede ser una plata soportada sobre zeolita con superficie modificada de acuerdo con la patente de Estados Unidos nº 6.071.542.

La plata soportada sobre vidrio puede incluir también zinc, esto es, puede ser vidrio de plata o vidrio de plata y zinc. La plata soportada sobre vidrio se divulga, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos nº 5.049.139 y 6.143.318 y la solicitud de patente publicada en Estados Unidos no. 2005/0233888.

La plata elemental puede estar, por ejemplo, a microescala o a nanoescala. La plata antibacteriana a nanoescala se describe en la patente de Estados Unidos nº 6.822.034, cuya descripción relevante se incorpora al presente documento como referencia. La plata a nanoescala se divulga también en la patente de Estados Unidos nº 6.984.392.

La cantidad de plata empleada es, por ejemplo, de aproximadamente un 0,001 a aproximadamente un 15 por ciento en peso de plata, basado en el peso de la poliolefina o el poliéster. Por ejemplo, la cantidad de plata empleada es de aproximadamente un 0,005 a aproximadamente un 5,0 por ciento en peso de plata o de aproximadamente un 0,005 a aproximadamente un 1,0 por ciento en peso de plata, basado en el peso de la poliolefina o el poliéster. Por ejemplo, la cantidad de plata empleada es aproximadamente un 0,01, aproximadamente un 0,05 o aproximadamente un 0,1 por ciento en peso de plata basado en el peso de la poliolefina o el poliéster.

Por ejemplo, la cantidad de plata elemental empleada es de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 5,0 por ciento en peso, basado en el peso del. Por ejemplo, la cantidad de plata elemental empleada es de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 2,0 por ciento en peso, o de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 1,0 por ciento en peso, basado en el peso del polímero.

Por ejemplo, la cantidad de plata soportada empleada es, por ejemplo, de aproximadamente un 0,001 a aproximadamente un 0,2 por ciento en peso, basado en el peso del polímero. Por ejemplo, la cantidad de plata soportada empleada es de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 0,2 por ciento en peso, o de aproximadamente un 0,05 a aproximadamente un 0,2 por ciento en peso, basado en el peso del polímero. Estos intervalos de peso están basados en la plata.

La plata empleada puede ser alguna mezcla de las formas de plata antimicrobiana anteriormente consideradas.

Se pueden emplear también otros agentes antimicrobianos en las presentes composiciones, por ejemplo 3,5-dimetil-tetrahidro-1,3,5-2H-tiadiazin-2-ona, óxido de bis(tributilestano), 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, N-butil-benzoisotiazolina, 10,10'-oxi-bis-fenoxiarsina, zinc-2-piridintiol-1-óxido, 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.

Otro objeto de esta invención es que el agente antimicrobiano de plata pueda ser sustituido por otros agentes antimicrobianos conocidos tales como 2-fenilfenol, 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenil éter, 4,4'-dicloro-2-hidroxidifenil éter, 2,2'-metilbis-(4-cloro-fenol), 4-(2-t-butil-5-metilfenoxi)-fenol, 3-(4-clorofenil)-1-(3,4-dicloro-fenil)-urea o 2,4,6-triclorofenol.

Los alquilsulfonatos metálicos son los de fórmula RSO_3M ,

en la que M es Na, K o Li y R es alquilo de cadena lineal o ramificada con de 6 a 32 átomos de carbono o es alquenilo de cadena lineal o ramificada con de 6 a 32 átomos de carbono.

Por ejemplo, M es Na, K o Li y R es alquilo de cadena lineal o ramificada con de 12 a 15 átomos de carbono o es alquenilo de cadena lineal o ramificada con de 12 a 18 átomos de carbono.

Alquilo es un radical ramificado o no ramificado, por ejemplo 1-metilpentilo, 1,3-dimetilbutilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, n-heptilo, isoheptilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 1,1,3-trimetilhexilo, 1,1,3,3-tetrametilpentilo, nonilo, decilo, undecilo, 1-metilundecilo, dodecilo, 1,1,3,3,5,5-hexametilhexilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, icosilo o docosilo.

Alquenilo es una versión insaturada de alquilo, por ejemplo hexenilo, heptenilo, y similares.

Los alcoholes etoxilados son los de fórmula



en la que a es 6 a 25 y b es 1 a 100.

En los compuestos de fórmula $CH_3CH_2(CH_2CH_2)_aCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_bOH$, el término "a" es, por ejemplo, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 o 25. El término "b" es, por ejemplo, cualquier número entero de 1 a 100, por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, o 10, etc. El término "b" es, por ejemplo, de 1 a 10.

Los presentes aditivos de humectabilidad están presentes de aproximadamente un 0,001 % a aproximadamente un

15 % en peso, basado en el peso de la poliolefina o el poliéster. Por ejemplo, los aditivos de humectabilidad están presentes de aproximadamente un 0,1 % a aproximadamente un 10 % en peso, de aproximadamente un 1 % a aproximadamente un 8 % en peso, o de aproximadamente un 1 % a aproximadamente un 7 % en peso, basado en el peso de la poliolefina o el poliéster.

- 5 Las poliolefinas o los poliésteres pueden estar en cualquier forma, por ejemplo fibras, filamentos, películas o piezas moldeadas.

Una composición preferida es una tela tejida o no tejida. Estas pueden ser, por ejemplo, telas tejidas o no tejidas de poliolefina o de poliéster.

- 10 Los presentes procedimientos producen, por ejemplo, fibras o filamentos que se tricotan, se tejen, o se unen en telas de punto, tejidas o no tejidas.

- 15 Los presentes procedimientos de extrusión en estado fundido forman fibras o filamentos. De acuerdo con tecnologías conocidas tales como el hilado de filamento continuo para hilos o fibras discontinuas, y los procedimientos de no tejido tales como producción de hilado por adhesión y producción de soplado en estado fundido, las fibras o los filamentos se forman mediante extrusión del polímero fundido a través de pequeños orificios. En general, las fibras o los filamentos así formados se tensan o se alargan después para inducir una orientación molecular e influir en la cristalinidad, dando como resultado una reducción del diámetro y una mejora de las propiedades físicas. En los procedimientos de no tejido tales como hilado por adhesión y soplado en estado fundido, las fibras o los filamentos se depositan directamente sobre a superficie horadada, tal como una cinta transportadora plana móvil y se consolidan al menos parcialmente mediante cualquiera de una serie de medios de unión. Es conocida para los expertos en la materia la combinación de procedimientos o telas obtenidas por diferentes procedimientos para producir telas compuestas que posean determinadas características deseables. Ejemplos de estas son la combinación del hilado por adhesión y el soplado en estado fundido para producir una tela laminada. Adicionalmente se pueden combinar ya sea uno o ambos de estos procedimientos en cualquier disposición con un procedimiento de cardado de fibra discontinua; o ya sea telas unidas resultantes de un procedimiento de cardado de fibra discontinua no tejida. En dichas telas laminadas descritas, generalmente las capas se consolidan al menos parcialmente.

- 20 Las telas no tejidas pueden tener una estructura de fibra cardada o comprender un tapete en el que las fibras o los filamentos estén distribuidos en un orden aleatorio. La tela se puede formar mediante uno cualquiera de los numerosos procedimientos conocidos que incluyen técnicas de hidroligado o hidroenmarañado, o mediante depósito neumático o soplado en estado fundido de filamentos, obtención de guatas, puntada de unión, etc., dependiendo del uso final del artículo que se fabricará con la tela.

- 30 La invención se puede aplicar también a fibras bicomponente extruidas en estado fundido, en las que uno de los componentes es una poliolefina o un poliéster de acuerdo con la presente invención.

- 35 Los tamaños de los filamentos de hilado por adhesión más útiles para telas del tipo previsto son de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 3,2 denier. Las fibras de soplado en estado fundido tienen típicamente un diámetro de fibra de menos de 15 micrómetros y más típicamente para las aplicaciones previstas son diámetros de fibra de menos de 5 micrómetros, variando por debajo del nivel submicrométrico. Se pueden procesar telas de estructura compuesta en una amplia variedad de gramajes.

- 40 Las fibras de poliolefina se extruyen típicamente a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 210 °C a aproximadamente 240 °C. El hilado de las fibras de poliolefina se puede efectuar a una temperatura de hasta aproximadamente 300 °C. Las fibras de poliéster se extruyen típicamente a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 285 °C a aproximadamente 300 °C.

- 45 De acuerdo con la presente invención, la plata antimicrobiana y un determinado alcohol etoxilado o un determinado alquilsulfonato metálico se incorporan en una poliolefina o un poliéster en la masa fundida, que se extruye en, por ejemplo, perlas o gránulos o, finalmente, en fibras, películas o artículos moldeados.

Los presentes aditivos de plata y aditivos de humectabilidad se pueden combinar con las perlas de polímero que van a ser extruidas en estado fundido. Para mejorar el procesado, los aditivos se pueden formular previamente o combinar en un polímero que también puede contener pequeñas cantidades de polvo inorgánico tales como talco, y/u otros estabilizantes tradicionales.

- 50 La mezcla de los presentes aditivos de plata y de humectabilidad en el polímero de poliolefina o poliéster se efectúa mezclándolos en el polímero fundido mediante técnicas normalmente usadas tales como laminación, mezclado en un mezclador tipo Banbury, o mezclado en un barril de extrusor y similares. La historia del calentamiento (tiempo en el que se mantienen a temperatura elevada) se puede acortar mezclando los aditivos con partículas de polímero sin calentar de modo que se consiga sustancialmente una distribución uniforme de los agentes en la masa de polímero, reduciendo de este modo la cantidad de tiempo necesaria para un mezclado intensivo a la temperatura de fundido.

- 55 Convenientemente, los presentes aditivos también se pueden añadir esencialmente de modo simultáneo o

5 secuencial con cualquier otro aditivo que pueda desearse en determinados casos. Los presentes aditivos también se pueden mezclar previamente con otros aditivos y la mezcla se puede añadir después al polímero. Se contempla que, en determinados casos, los presentes aditivos puedan tener la ventaja adicional de ayudar a los otros aditivos a disolverse o dispersarse más fácilmente o más homogéneamente en el polímero. Para un control de calidad más sencillo entre lotes, puede ser preferido el empleo de lotes maestros concentrados de mezclas polímero/aditivos que son posteriormente mezcladas, como porciones, con cantidades adicionales de polímero para conseguir las formulaciones finales deseadas. El lote maestro, o los aditivos solos, se pueden inyectar en el polímero recién preparado mientras que el polímero está todavía fundido y tras abandonar el tren o recipiente de polimerización, y se pueden mezclar con él antes de que el polímero fundido se enfríe para formar un sólido o se lleve a un procesado posterior.

10 Los presentes lotes maestros contienen el aditivo antimicrobiano de plata y el aditivo de humectabilidad en concentraciones por ejemplo de aproximadamente un 1 % a aproximadamente un 75 %, de aproximadamente un 2 % a aproximadamente un 50 % o de aproximadamente un 5 % a aproximadamente un 40 % en peso, basado en el peso de la poliolefina o el poliéster.

15 La incorporación de los presentes aditivos antimicrobianos de plata y aditivos de humectabilidad confiere actividad antimicrobiana permanente. Esto es, los presentes poliolefinas y poliésteres tienen una actividad antimicrobiana duradera, de modo que las fibras, películas o piezas moldeadas preparadas a partir de los mismos no pierden su actividad antimicrobiana con el tiempo o el uso. La actividad antimicrobiana es estable ante agresiones repetidas, sin pérdida de rendimiento, incluso durante largos períodos de tiempo.

20 La presente invención se dirige, por ejemplo, a telas no tejidas de poliolefina o poliéster. Se dirige también a hilos o cordones para tejer o tricotar en procedimientos textiles convencionales.

Los aditivos de la presente invención son eficaces independientemente de otros factores que influyen en las propiedades de las telas no tejidas, por ejemplo, el gramaje, el diámetro de fibra, el grado y tipo de unión de las fibras, y los efectos sinérgicos y la influencia de estructuras compuestas.

25 La presente invención no se limita a fibras de un solo componente. Cabría esperar que las fibras bicomponente de poliolefina o poliéster, particularmente las fibras de poliolefina o poliéster de tipo lado-con-lado (*side-by-side*) o núcleo-envoltura (*sheath-core*), demostraran los mismos beneficios prácticos que las fibras de un solo componente de cualquier tipo. Sería particularmente eficaz incluir los aditivos fundidos solamente en un único componente.

30 Los presentes procedimientos pueden ser empleados para fibras huecas, por ejemplo, tal y como se describe en las patentes de Estados Unidos nº 4.357.390 y 4.666.764. La descripción de la patente de Estados Unidos nº 4.351.738 también se refiere a las mismas.

35 Las telas antimicrobianas producidas a partir de las fibras o los filamentos de esta invención son particularmente útiles, por ejemplo, como telas para el forro interior de artículos sanitarios en contacto con la piel, particularmente pañales de un solo uso, braguitas de aprendizaje, productos de higiene femenina o productos para el cuidado de la incontinencia. Las telas también tienen utilidad en toallitas húmedas y secas, apósitos para heridas, batas quirúrgicas, mascarillas quirúrgicas, filtros, y textiles para entornos hospitalarios.

Otra realización preferida es una composición de acuerdo con la invención que es una pieza moldeada.

Otra realización preferida es una composición de la invención en forma de una película. Las películas antimicrobianas se emplean, por ejemplo, como envases alimentarios.

40 Las estructuras de los pañales se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos nº 5.961.504, 6.031.147 y 6.110.849.

Con frecuencia es deseable conferir propiedades antimicrobianas y de humectabilidad a películas de poliolefina o poliéster extruidas en estado fundido. Dichas películas, en forma perforada, se usan ampliamente como sábanas protectoras para artículos sanitarios.

45 Las telas de la presente invención se pueden esterilizar mediante exposición a aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 megarads (Mrad) de radiación gamma. La esterilización con radiación gamma se emplea para prendas de hospital y similares.

50 El poliéster tiene unidades repetitivas de ácidos dicarboxílicos seleccionados de entre el grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen de 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen de 4 a 12 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que tienen de 8 a 12 átomos de carbono, y mezclas de los mismos.

Por ejemplo, dichos diácidos son el ácido tereftálico, el ácido isoftálico, el ácido o-ftálico, el ácido naftaleno dicarboxílico, el ácido ciclohexano dicarboxílico, el ácido ciclohexano diacético, el ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, el ácido succínico, el ácido maleico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido sebácico y mezclas de los mismos.

Por ejemplo, los diácidos son el ácido tereftálico, el ácido isoftálico y el ácido naftaleno 2,6-dicarboxílico.

La porción diol o glicol del poliéster deriva de la fórmula genérica HO-G-OH en la que G es un resto alifático, cicloalifático o aromático de 2 a 18 átomos de carbono.

5 Por ejemplo, dichos dioles o glicoles son etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propano-1,3-diol, propano-1,2-diol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 3-metilpentano-2,4-diol, 2-metilpentano-1,4-diol, 2,2-dietil-propano-1,3-diol, 1,4-di-(hidroxietoxi)benceno, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxil-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)propano, 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)etano y mezclas de los mismos.

El diol es, por ejemplo, etilenglicol o 1,4-ciclohexanodimetanol.

10 El poliéster es, por ejemplo, poli(tereftalato de etileno) PET o poli(tereftalato de butileno) o poli(2-6-naftaleno-2,6-dicarboxilato de etileno) PEN.

Se contempla también que el poliéster pueda ser también una mezcla de poliésteres o copoliésteres que incluyan los componentes mencionados anteriormente.

Ejemplos para poliolefinas son:

15 1. Polímeros de monoolefinas y diolefinas, por ejemplo, polipropileno, poliisobutileno, polibut-1-eno, poli-4-metilpent-1-eno, poliisopreno o polibutadieno, además de polímeros de cicloolefinas, por ejemplo de ciclopenteno o norborneno, polietileno (que puede estar opcionalmente reticulado), por ejemplo polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad y alto peso molecular (HDPE-HMW), polietileno de alta densidad y ultra alto peso molecular (HDPE-UHMW), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), (VLDPE) y (ULDPE).

Poliolefinas, es decir, los polímeros de monoolefinas ejemplificados en el párrafo anterior, por ejemplo polietileno y polipropileno, se pueden preparar mediante diferentes procedimientos y, especialmente, mediante los siguientes:

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

25 ii) polimerización catalítica usando un catalizador que normalmente contiene uno o más metales de los grupos IVb, Vb, VIb o VIII de la Tabla Periódica. Estos metales normalmente tienen uno o más ligandos, típicamente óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquilos, alquenos y/o arilos que pueden estar o-coordinados o bien p-coordinados.

30 Estos complejos metálicos pueden estar en forma libre o fijados sobre sustratos, típicamente sobre cloruro de magnesio activado, cloruro de titanio (III), alúmina u óxido de silicio. Estos catalizadores pueden ser solubles o insolubles en el medio de polimerización. Los catalizadores se pueden usar solos en la polimerización o se pueden usar activadores adicionales, típicamente alquilos metálicos, hidruros metálicos, haluros de alquilo metálicos, óxidos de alquilo metálicos o alquiloxanos metálicos, siendo dichos metales elementos de los grupos Ia, IIa y/o IIIa de la Tabla Periódica. Los activadores pueden estar modificados convenientemente con otros grupos éster, éter, amina o silil éter. Estos sistemas catalizadores se denominan habitualmente Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), metaloceno o catalizadores de sitio único (SSC)..

2. Mezclas de los polímeros mencionados en el apartado 1.), por ejemplo mezclas de polipropileno con poliisobutileno, polipropileno con polietileno (por ejemplo PP/HDPE, PP/LDPE) y mezclas de los diferentes tipos de polietileno (por ejemplo LDPE/HDPE).

40 3. Copolímeros de monoolefinas y diolefinas entre sí o con otros monómeros vinílicos, por ejemplo copolímeros etileno/propileno, polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) y mezclas de los mismos con polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros propileno/but-1-eno, copolímeros propileno/isobutileno, copolímeros etileno/but-1-eno, copolímeros etileno/hexeno, copolímeros etileno/metilpenteno, copolímeros etileno/hepteno, copolímeros etileno/octeno, copolímeros propileno/butadieno, copolímeros isobutileno/isopreno, copolímeros etileno/acrilato de alquilo, copolímeros etileno/metacrilato de alquilo, copolímeros etileno/acetato de vinilo y sus copolímeros con monóxido de carbono o copolímeros etileno/ácido acrílico y sus sales (ionómeros) además de terpolímeros de etileno con propileno y un dieno tal como hexadieno, dicitlopentadieno o etilideno-norborneno; y mezclas de dichos copolímeros entre sí y con los polímeros mencionados anteriormente en 1.), por ejemplo copolímeros polipropileno/etileno-propileno, copolímeros LDPE/etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros LDPE/etileno-ácido acrílico (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA y copolímeros polialquileno/monóxido de carbono alternantes o aleatorios y mezclas de los mismos con otros polímeros, por ejemplo poliamidas.

Las poliolefinas de la presente invención son por ejemplo homopolímeros y copolímeros de polipropileno y homopolímeros y copolímeros de polietileno. Por ejemplo, polipropileno, polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) y copolímeros de polipropileno de impacto y aleatorios.

Está dentro del alcance de la presente invención emplear mezclas o aleaciones de polímeros de olefina.

Las presentes fibras, películas o piezas moldeadas de poliolefina o poliéster también pueden tener incorporados en ellas, o aplicados a las mismas, aditivos apropiados tales como absorbentes de luz ultravioleta, estabilizantes de la luz de amina impedida, antioxidantes, adyuvantes de procesamiento y otros aditivos.

- 5 Por ejemplo, las presentes composiciones pueden comprender adicionalmente uno o más aditivos seleccionados de entre el grupo que consiste en antioxidantes fenólicos impedidos, estabilizantes de fósforo orgánico, estabilizantes de hidroxilamina, estabilizantes de benzofuranona, estabilizantes de la luz de amina impedida y absorbentes de luz ultravioleta de hidroxifeniltriazina, hidroxifenilbenzotriazol o hidroxibenzofenona.

- 10 Para más detalles sobre estabilizantes y aditivos útiles, véase también la lista de las páginas 55-65 del documento WO 04/106311.

Por ejemplo, el presente material de poliolefina o poliéster puede contener opcionalmente de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 10 %, preferiblemente de aproximadamente un 0,025 a aproximadamente un 5 %, y especialmente de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 3 % en peso de uno o más de dichos estabilizantes o aditivos adicionales, basado en el peso del material polimérico.

- 15 Los presentes ejemplos ilustran adicionalmente la invención. A menos que se indique de otro modo, las partes y los porcentajes son en peso.

Ejemplo 1

El aditivo de humectabilidad empleado es una mezcla de alcoholes etoxilados

$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_a\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b\text{OH}$ en los que a es 13 y b es 2 y 3.

- 20 El agente antimicrobiano de plata empleado es plata elemental a nanoescala.

Se preparan las siguientes formulaciones de polipropileno (PP). Las partes por millón (ppm) y los porcentajes en peso se basan en el peso del PP:

- 1) blanco de PP
- 2) PP con un 3 % de alcohol etoxilado
- 25 3) PP con 100 ppm de plata
- 4) PP con 500 ppm de plata
- 5) PP con 1000 ppm de plata
- 6) PP con 100 ppm de plata y un 1,8 % de alcohol etoxilado
- 7) PP con 500 ppm de plata y un 1,8 % de alcohol etoxilado
- 30 8) PP con 1000 ppm de plata y un 1,8 % de alcohol etoxilado

Cepas de ensayo: *Staphylococcus aureus* ATCC 9144 *Escherichia coli* NCTC 8196

Material: placas de Petri estériles (55 mm)

cámara húmeda (> 96%)

pipetas estériles, puntas con filtro estériles

- 35 cronómetro

pinzas estériles

homogeneizador Stomacher 80

bolsas para el homogeneizador Stomacher

incubadora 37 °C

- 40 Neutralizador: tampón fosfato 0,07 molar, pH 7,4 que contiene Tween 80 al 1 % y lecitina al 0,3 % (10 ml/muestra)

Medio de dilución: agua desionizada estéril, pH 7,4

ES 2 522 616 T3

Medio: agar tripticasa soja que contiene Tween 80 al 3 %, lecitina al 0,3 % y L-histidina al 0,1% (Merckoplate) para la determinación del número total de bacterias

Tiempos de contacto: inmediatamente después de la inoculación y tras 24 horas a 37 °C

Incubación de las placas: 48 horas a 37 °C

- 5 Se preparan fibras continuas multifilamento de polipropileno usando una línea de hilado de fibras en las siguientes condiciones: Temperatura del extrusor de 240 °C, 40 filamentos. Se ajusta la velocidad de la bomba de hilado para producir fibras con un peso específico de 2,0 dpf. Las fibras se tricotan en forma de calcetines.

- 10 Se cortan las muestras (2 discos con un diámetro de 40 mm) y se disponen en placas de Petri estériles. Las muestras de ensayo se inoculan después con 0,5 ml de la suspensión bacteriana diluida en NaCl al 0,85 % + caldo Caso al 0,05 % (dando como resultado una densidad celular final de aproximadamente 10⁵ ufc/muestra), se colocan en la cámara húmeda y se incuban a 37 °C.

Inmediatamente después de la inoculación (muestras 1 y 2) y tras 24 horas a 37°C, todas las muestras inoculadas se agitan durante 1 minuto en 10 ml de tampón fosfato a fin de resuspender los microorganismos de ensayo de las muestras (homogeneizador Stomacher 80).

- 15 Tras la agitación, se preparan diluciones 1:10 hasta 10⁻³ (muestras 1 y 2 hasta 10⁻⁴) en agua desionizada estéril. De la muestra sin diluir y de las diluciones, se siembran muestras de 100 µl en las placas de agar por medio de un sembrador en espiral. Tras la incubación de las placas de agar inoculadas, se cuentan las colonias y se dan como ufc/muestra.

Se toman las muestras 1 y 2 para el cálculo de las reducciones logarítmicas de tras un tiempo de contacto de 24 h.

- 20 Los calcetines de PP se lavan en las siguientes condiciones:

30 g de detergente ECE 98 / kg de textil

Relación de licor 6:1 (esto significa 6 litros de agua de grifo potable / kg de textil)

20 minutos a 40 °C

Instrumento: Linitest de ATLAS Testing Materials

- 25 Aclarado de 30 segundos en agua corriente de grifo potable

Centrifugado durante 30 segundos y

Secado en una cuerda (en un horno) a 60 °C (tras cada ciclo de lavado)

Los resultados son los siguientes:

Reducción logarítmica de *Staphylococcus aureus* ATCC 9144 como una función del ciclo de lavado

muestra	antes del lavado	1 ciclo	2 ciclos	5 ciclos	10 ciclos	15 ciclos
1	f. crecimiento	f. crecimiento	f. crecimiento	f. crecimiento	f. crecimiento	f. crecimiento
2	f. crecimiento	f. crecimiento	f. crecimiento	f. crecimiento	f. crecimiento	f. crecimiento
3	< 1	< 1				
4	> 5	< 1				
5	> 5	< 1				
6	< 1	2,1	< 1	< 1		
7	> 5	> 5	> 5	4.7	< 1	
8	> 5	> 5	> 5	> 5	3,8	< 1

f. crecimiento = fuerte crecimiento

Reducción logarítmica de *Escherichia coli* NCTC 8196 como una función del ciclo de lavado

muestra	antes del lavado	1 ciclo	2 ciclos	5 ciclos	10 ciclos	15 ciclos
1	f. crecimiento	f. crecimiento	f. crecimiento	f. crecimiento	f. crecimiento	f. crecimiento
2	f. crecimiento	f. crecimiento	f. crecimiento	f. crecimiento	f. crecimiento	f. crecimiento
3	< 1	< 1				
4	> 5	< 1				
5	> 5	< 1				
6	f. crecimiento	< 1	< 1	< 1		
7	> 5	> 5	> 5	< 1	< 1	
8	> 5	> 5	> 5	< 1	< 1	

f. crecimiento = fuerte crecimiento

5 La actividad antibacteriana es excelente (reducción logarítmica por encima de 5) con todas las muestras que contienen al menos 500 ppm de plata elemental. Sin embargo, el efecto no es duradero con respecto a los ciclos de lavado sin la presencia de un aditivo de alcohol etoxilado. La presencia de un aditivo de alcohol etoxilado confiere claramente una actividad antimicrobiana más duradera.

Ejemplo 2

10 Se repite el Ejemplo 1, usando un textil no tejido de poli(tereftalato de etileno) y como aditivo de humectabilidad una mezcla de sales sódicas del ácido alquilsulfónico primarias y secundarias RSO_3Na en las que R = C14 (64 %), C15 (31 %) y C16 (5 %).

Se consigue una excelente actividad antimicrobiana duradera de las presentes formulaciones.

Ejemplo 3

El aditivo de humectabilidad empleado es una mezcla 1 a 1 en peso de alcoholes etoxilados

$CH_3CH_2(CH_2CH_2)_aCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_bOH$ en la que a es 13 y b es 2 y 3 para un estearilo 2 moles etoxilado.

15 El agente antimicrobiano de plata empleado es plata elemental a microescala o plata iónica soportada sobre zeolita.

Se preparan las siguientes formulaciones de polipropileno (PP). Los porcentajes en peso se basan en el peso del PP:

- 1) Blanco de PP
- 2) PP con un 1,8 % de alcohol etoxilado
- 20 3) PP con un 1 % de plata soportada sobre zeolita
- 4) PP con un 1 % de plata soportada sobre zeolita y un 1,8 % de alcohol etoxilado

Las muestras de ensayo se preparan mediante la incorporación de la plata antimicrobiana en el sustrato de polipropileno usando un mezclador de bola Brabender, seguida de moldeo por compresión a 188,9 °C (372° F)/6 minutos.

25 El procedimiento de ensayo es JISZ 2801.

Cepas de ensayo: *Escherichia coli* ATCC 10536

Material: placas de Petri estériles (90 mm y 55 mm)

pipetas desechables estériles 1 ml & 100 µl

pipetas de vidrio estériles

30 tubos de ensayo estériles

ES 2 522 616 T3

- películas de PE (4 x 4 cm) o sustituto
- cámara humedad/vacío
- agitador Heidolph
- bolsas para el homogeneizador Stomacher
- 5 pinzas estériles
- mezclador Vortex
- sembrador en espiral & contador "Eddy Jet" de IUL
- mechero Bunsen
- vasos de precipitados diferentes
- 10 incubadora 37 °C

Medio líquido

Medio de cultivo para la preparación del inóculo bacteriano:

- | | | | |
|----|------------------|------------------|---------|
| 15 | Caldo nutriente: | extracto de buey | 3,0 g |
| | | peptona | 10 g |
| | | cloruro sódico | 5,0 g |
| | | agua destilada | 1000 ml |

Medio de inactivación:

- | | | | |
|----|--------------|----------------------------|---------|
| 20 | Caldo SCDLP: | peptona de caseína | 17 g |
| | | peptona de soja | 3,0 g |
| | | cloruro sódico | 5,0 g |
| | | fosfato monoácido de sodio | 2,5 g |
| | | glucosa | 2,5 g |
| 25 | | lecitina | 1,0 g |
| | | agua destilada | 1000 ml |

Después de mezclar, se añaden 7 g de Tween 80 y se disuelve.

Medio de dilución:

- | | |
|----|---|
| 30 | Solución salina fisiológica tamponada con fosfato. Se disuelven 34 g de fosfato diácido de potasio en 500 ml de agua purificada y se ajusta a pH 6,8-7,2 (25 °C) con solución de hidróxido sódico. Se añaden 500 ml de agua purificada hasta 1000 ml. Se diluye la solución de tampón fosfato con solución salina fisiológica (0,85 % de cloruro sódico) 800 veces (tampón fosfato:solución de cloruro sódico - 1:800). Si el tampón no se usa inmediatamente después de la preparación, se conserva a 5-10 °C. |
|----|---|

Medio sólido

- | | | |
|----|---|-------|
| 35 | Agar para conteo en placas para la determinación del conteo de células bacterianas y la preparación del inóculo: | |
| | extracto de levadura | 2,5 g |
| | triptona | 5,0 g |
| | glucosa | 1,0 g |

ES 2 522 616 T3

agar	15 g
agua purificada	1000 ml

Agar-peptona de caseína-peptona de harina de soja para la determinación del conteo de células bacterianas del inóculo:

- 5 Agar Tripticasa Soja de Merck #18360: 2 % de peptona (de caseína y de harina de soja), 0,5 % de NaCl, 1,5 % de Agar-agar que contiene un 3 % de Tween® 80, 0,3% de Lecitina y 0,1 % de L-histidina (placas de Petri con 18 ml de agar)

Procedimiento de ensayo:

- 10 La pieza de ensayo (5 x 5 cm) se coloca con la superficie a ensayar hacia arriba en medio de una placa de Petri estéril. Las muestras se inoculan con 0,4 ml de solución bacteriana en caldo nutriente 1/500 diluido en agua desionizada (dando como resultado una concentración final de 10^5 ufc) y se cubre con una película. Se inoculan dos especímenes de muestra por superficie antimicrobiana y se incuban en una cámara húmeda a 37 °C durante 24 h.

- 15 Tras la incubación, se añaden 10 ml de tampón de inactivación a las muestras de ensayo y se agitan durante 1-2 minutos. Para la siguiente dilución, se retira 1 ml del contenido líquido de cada placa de Petri y se diluye en solución salina fisiológica tamponada con fosfato en etapas 1:10 hasta 10^{-5} . Se transfieren 1 ml de las suspensiones sin diluir y de las diluciones 1:10 y 1:1000 a una placa de Petri y se añaden 15-20 ml de agar para conteo en placas. Estas placas se incuban después durante 48 horas a 37 °C. Tras la incubación, las colonias visibles se cuentan y los resultados se dan como unidades formadoras de colonias por muestra [ufc/muestra] de acuerdo con la fórmula siguiente:

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

El límite de detección de este procedimiento es **<10 células/muestra** si no aparecen colonias de bacterias sobre la placa de la suspensión sin diluir.

- 25 El valor inicial a las 0 h se determina con las muestras sin tratar sin ninguna propiedad antimicrobiana. Aquí, el inóculo se distribuye sobre la muestra, se cubre con una película e, inmediatamente, se añaden 10 ml tampón de inactivación. Se transfiere 1 ml a una placa de Petri estéril y se añaden 15-20 ml de agar para conteo en placas.

Los resultados son los siguientes.

Reducción logarítmica de *Escherichia coli* ATCC 10536

muestra	tras 24 horas
1	f. crecimiento
2	f. crecimiento
3	f. crecimiento
4	>4
<hr/>	
f. crecimiento = fuerte crecimiento	

- 30 La actividad antibacteriana es excelente (reducción logarítmica por encima de 4) con todas las muestras que contienen un 1 % de plata soportada sobre zeolita y un 1,8 % de alcohol etoxilado. La presencia de un aditivo de alcohol etoxilado confiere claramente una potente actividad antimicrobiana sinérgica.

Ejemplo 4

- 35 El Ejemplo 3 se repite usando polietileno, y como aditivo de humectabilidad una mezcla de sales sódicas del ácido alquilsulfónico primarias y secundarias RSO_3Na en las que R = C14 (64%), C15 (31%) y C16 (5%).

Las muestras son como sigue.

- 1) Blanco de PP
- 2) PP con un 2 % de sal sódica de ácido alquilsulfónico
- 3) PP con un 2 % de plata elemental
- 40 4) PP con un 1 % de plata soportada sobre zeolita
- 5) PP con un 2 % de plata elemental y un 2 % de sal sódica de ácido alquilsulfónico

6) PP con un 1 % de plata soportada sobre zeolita y un 2 % de sal sódica de ácido alquilsulfónico

Reducción logarítmica de *Escherichia coli* ATCC 10536

muestra	tras 24 horas
1	f. crecimiento
2	f. crecimiento
3	f. crecimiento
4	f. crecimiento
5	>4
6	>4

f. crecimiento = fuerte crecimiento

5 La actividad antibacteriana es excelente (reducción logarítmica por encima de 4) con todas las muestras que contiene cualquier forma de plata más un 2 % de sal sódica de ácido alquilsulfónico. La presencia de un aditivo de sal sódica de ácido alquilsulfónico confiere claramente una potente actividad antimicrobiana sinérgica.

Ejemplo 5

10 El Ejemplo 4 se repite usando polietileno y como aditivo de humectabilidad una mezcla de sales sódicas del ácido alquilsulfónico primarias y secundarias RSO₃Na en las que R = C14 (64%), C15 (31%) y C16 (5%). El ensayo de eficacia empleado es tal y como se indica en *Nature Medicine*, Vol. 6, No. 8, Septiembre, 2000. p. 1053.

Las muestras son como sigue.

- 1) Blanco de PP
- 2) PP con un 2 % de sal sódica de ácido alquilsulfónico
- 3) PP con un 2 % de plata elemental
- 15 4) PP con un 1 % de plata soportada sobre zeolita
- 5) PP con un 2 % de plata elemental y un 2 % de sal sódica de ácido alquilsulfónico
- 6) PP con un 1 % de plata soportada sobre zeolita y un 2 % de sal sódica de ácido alquilsulfónico

Staphylococcus epidermidis DMS 18857

muestra	tras 24 horas
1	-
2	-
3	-
4	-
5	+
6	-

"+" = Horas inicio OD > 6 h (el umbral antimicrobiano)

20 La actividad antibacteriana es potente (12,1 h) con las muestras que contienen un 2 % de plata elemental más un 2 % de sal sódica de ácido alquilsulfónico. La presencia de un aditivo de sal sódica de ácido alquilsulfónico confiere claramente una actividad antimicrobiana sinérgica.

Escherichia coli DMS 682/ATCC 10536

muestra	tras 24 horas
1	-
2	-
3	++
4	-
5	+++
6	+

"+" = Horas inicio OD > 6 h (el umbral antimicrobiano)

La actividad antibacteriana es potente (12,1 h) con las muestras que contienen cualquier plata más un 2 % de sal sódica de ácido alquilsulfónico. La presencia de un aditivo de sal sódica de ácido alquilsulfónico confiere claramente una actividad antimicrobiana sinérgica.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de poliolefina o poliéster con una actividad antimicrobiana duradera que comprende un sustrato de poliolefina o poliéster e incorporado en el mismo
- 5 un agente antimicrobiano de plata y un aditivo de humectabilidad seleccionado de entre el grupo que consiste en alcoholes etoxilados y alquilsulfonatos metálicos.
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende un sustrato de poliolefina, especialmente polipropileno o polietileno.
- 10 3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende un sustrato de poliéster, especialmente poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poli(2-6-naftaleno-2,6-dicarboxilato de etileno).
4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 que es una tela tejida o no tejida, una película o una pieza moldeada.
- 15 5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 en la que el agente antimicrobiano de plata se selecciona de entre el grupo que consiste en plata soportada sobre una zeolita, plata soportada sobre un vidrio, plata elemental, plata elemental a microescala o nanoescala, plata elemental dispersa en aceite de silicona, cloruro de plata, nitrato de plata, sulfato de plata, fosfato de plata, zirconato de plata y apatita de plata.
- 20 6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 en la que el agente antimicrobiano de plata es plata soportada sobre una zeolita, plata soportada sobre un vidrio, plata elemental a microescala o plata elemental a nanoescala.
7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 en la que el agente antimicrobiano de plata está presente del 0,001 al 15 por ciento en peso de plata, especialmente del 0,005 al 1 por ciento en peso de plata, basado en el peso de la poliolefina o el poliéster.
- 25 8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 en la que el aditivo de humectabilidad se selecciona de entre el grupo que consiste en alcoholes etoxilados $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_a\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b\text{OH}$ en la que a es 6 a 25 y b es 1 a 100.
9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 8 en la que el aditivo de humectabilidad se selecciona de entre el grupo que consiste en alcoholes etoxilados $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_a\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b\text{OH}$ en la que a es 6 a 25 y b es 1 a 10.
- 30 10. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 en la que el aditivo de humectabilidad se selecciona de entre el grupo que consiste en alquilsulfonatos metálicos de fórmula RSO_3M , en la que M es Na, K o Li y R es alquilo de cadena lineal o ramificada con de 6 a 32 átomos de carbono o es alqueniilo de cadena lineal o ramificada con de 6 a 32 átomos de carbono.
- 35 11. Una composición de acuerdo con la reivindicación 10 en la que el aditivo de humectabilidad se selecciona de entre el grupo que consiste en alquilsulfonatos metálicos de fórmula RSO_3M , en la que M es Na, K o Li y R es alquilo de cadena lineal o ramificada con de 12 a 15 átomos de carbono o es alqueniilo de cadena lineal o ramificada con de 12 a 18 átomos de carbono.
- 40 12. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 en la que el aditivo de humectabilidad está presente del 0,001 % al 15 % en peso, especialmente del 1 % al 7 % en peso, basado en el peso de la poliolefina o el poliéster.
13. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende además un aditivo seleccionado de entre el grupo que consiste en antioxidantes fenólicos impedidos, estabilizantes de fósforo orgánico, estabilizantes de hidroxilamina, estabilizantes de benzofuranona, estabilizantes de la luz de amina impedida y absorbentes de luz ultravioleta de hidroxifeniltriazina, hidroxifenilbenzotriazol o hidroxibenzofenona.
- 45 14. Un procedimiento para conferir una actividad antimicrobiana duradera a composiciones de poliolefina o poliéster, comprendiendo dicho procedimiento incorporar en un sustrato de poliolefina o poliéster un agente antimicrobiano de plata y un aditivo de humectabilidad seleccionado de entre el grupo que consiste en alcoholes etoxilados y alquilsulfonatos metálicos.
- 50 15. Uso de un agente antimicrobiano de plata y un aditivo de humectabilidad seleccionado de entre el grupo que consiste en alcoholes etoxilados y alquilsulfonatos metálicos para conferir actividad antimicrobiana a una composición de poliolefina o poliéster.