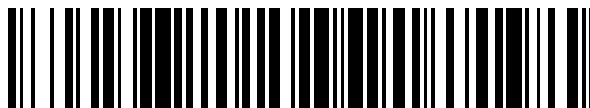


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 601**

21 Número de solicitud: 201430799

51 Int. Cl.:

C08G 73/06 (2006.01)

C08G 61/12 (2006.01)

A01N 59/12 (2006.01)

A01N 43/36 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

28.05.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

30.11.2015

71 Solicitantes:

**ASOCIACIÓN DE LA INDUSTRIA NAVARRA (AIN)
(100.0%)
Carretera de Pamplona, 1. Edificio AIN
31191 Cordovilla (Navarra) ES**

72 Inventor/es:

**MONTESERÍN LEIVA, María;
MARTÍN JULIÁN, Luis Francisco;
RODRÍGUEZ TRÍAS, Rafael y
GARCÍA FUENTES, Gonzalo**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

54 Título: **Proceso de fabricación de un recubrimiento bactericida de pirrol dopado con iodo**

57 Resumen:

Procedimiento de fabricación de un recubrimiento bactericida de pirrol dopado con iodo, que se aplica sobre un sustrato siguiendo los pasos de: disponer el sustrato a recubrir, en un reactor de vacío, cargar un monómero de pirrol en fase líquida e iodo sólido, en sendos contenedores calefactables, calentar los contenedores del monómero de pirrol y del iodo para pasar dichos productos a fase de vapor, establecer un caudal de entrada del vapor de monómero de pirrol y del vapor de iodo en el reactor de vacío, aplicar en el reactor de vacío una descarga luminiscente y llenar el reactor de vacío con aire para extraer el sustrato de aplicación provisto del recubrimiento formado sobre su superficie.

ES 2 552 601 A1

DESCRIPCION

PROCESO DE FABRICACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO BACTERICIDA DE PIRROL DOPADO CON IODO

5

Sector de la técnica

La presente invención está relacionada con el recubrimiento de superficies para dotarlas de propiedad bactericidas, proponiendo un proceso de fabricación de un recubrimiento de pirrol dopado iodo, con el cual se consigue un film de recubrimiento con buenas propiedades bactericidas y a la vez con unas propiedades mecánicas que permiten la aplicación con buenos resultados sobre sustratos flexibles.

10

Estado de la técnica

15

El polipirrol es un polímero semiconductor ampliamente utilizado debido a su buena conductividad eléctrica y estabilidad térmica, destacando entre sus aplicaciones el uso en sensores químicos y bioquímicos, pinturas conductoras, baterías recargables, membranas, sensores de gases, recubrimientos antiestáticos y dispositivos electrónicos, entre otros.

20

Dicho polímero es sintetizado generalmente mediante métodos electroquímicos o mediante procesos simples de síntesis química oxidativa. Sin embargo, durante las últimas décadas se ha explorado también la técnica de polimerización por plasma (PACVD) como método alternativo para la síntesis de este tipo de polímeros conductores, ya que permite obtener recubrimientos nanométricos homogéneos y libres de defectos, con bajas rugosidades en todo tipo de sustratos, lo cual es una gran ventaja, por ejemplo, para aplicaciones en el campo de la microelectrónica.

25

Ahora bien, la gran mayoría de los estudios llevados a cabo sobre el proceso de deposición de pirrol y sus derivados mediante polimerización por plasma, están dirigidos básicamente al desarrollo de materiales conductores o de sensores. En ese sentido, se han estudiado, por ejemplo, las características del polipirrol en función de los parámetros del proceso (precursores, potencia, tiempo, presión, etc.), el uso de plasma pulsado o el efecto de agentes dopantes como el iodo, para mejorar la conductividad.

35

Por otra parte, aunque el pirrol es principalmente utilizado por su conductividad inherente,

5 otras vías de investigación han relacionado la singular estructura química de este producto y sus derivados, con propiedades bactericidas. En el sector textil, por ejemplo, se ha ensayado la deposición de polipirrol en fibras de algodón mediante polimerización química oxidativa, habiéndose prosperado en dicha técnica para la preparación de fibras de algodón recubiertas con polipirrol con propiedades bactericidas, mediante el uso de agentes dopantes durante el proceso de polimerización química.

10 Sin embargo, hasta la fecha no se tiene constancia de que se haya sintetizado polipirrol con propiedades bactericidas mediante polimerización por plasma, ni se haya utilizado este método para obtener propiedades bactericidas mediante la deposición de pirrol.

15 Por otro lado, es conocido que el yodo es en sí mismo una sustancia bactericida muy utilizada como desinfectante en heridas, pero sin embargo su mera presencia en un film no es suficiente para inducir dicho efecto bactericida. En ese sentido se han realizado pruebas de cargar con yodo láminas de pirrol sintetizadas mediante polimerización por plasma tras el depósito, habiéndose obtenido un film de polipirrol con concentraciones de yodo de hasta 5at%, con nula capacidad bactericida.

20 Se ha comprobado sin embargo, experimentalmente, que un film de polipirrol cargado con yodo durante el proceso de depósito, pasando el precursor de yodo por un proceso de polimerización por plasma de descarga luminiscente, sí posee capacidad bactericida.

Objeto de la invención

25 En relación con la condición anteriormente indicada, de acuerdo con la invención se propone un procedimiento de fabricación de un recubrimiento bactericida de pirrol dopado con yodo, que se lleva a cabo mediante la técnica de polimerización por plasma, partiendo de un monómero de pirrol en fase líquida y yodo sólido, los cuales se introducen en fase vapor en un reactor de vacío, en donde se aplica una descarga luminiscente.

30 Se obtiene así un recubrimiento fino basado en pirrol y dopado con yodo, que tiene unas buenas propiedades como agente bactericida y que además presenta unas características mecánicas que le permiten ser aplicado con efectividad en materiales laminares y flexibles, como por ejemplo en textiles, sin excluir la posibilidad de aplicación sobre superficies rígidas de cualquier tipo de sustrato, como herramientas, utensilios médicos, objetos de
35 manipulación de alimentos, etc.

Descripción detallada de la invención

El procedimiento de la invención consiste en la formación, sobre un sustrato a recubrir, de un film homogéneo que se deposita mediante dos precursores constituidos por yodo sólido y un monómero de pirrol en fase líquida, los cuales se introduce en fase de vapor simultáneamente en un reactor de vacío en donde se aplica sobre ellos una descarga luminiscente, realizándose para ello los pasos siguientes:

- 5 - Disponer el sustrato a recubrir eléctricamente conectado a tierra o a un potencial flotante, en un reactor de vacío.
- 10 - Extraer el aire del reactor de vacío, hasta alcanzar una presión de, al menos, $1 - 5 \times 10^{-3}$ mbar.
- 15 - Cargar el monómero de pirrol en fase líquida en un contenedor calefactable conectado con el reactor de vacío a través de un regulador de flujo gaseoso.
- Cargar en otro contenedor, también conectado al reactor de vacío a través de un regulador de flujo gaseoso, yodo sólido, que es volátil a temperatura ambiente.
- 20 - Calentar el contenedor del monómero de pirrol hasta una temperatura de $60 - 80$ °C, para pasar el monómero de pirrol a fase de vapor, y mediante el regulador de caudal correspondiente, establecer un caudal de entrada del vapor de monómero de pirrol en el reactor de vacío del orden de $10 - 50$ ml/min.
- 25 - Calentar levemente el contenedor del yodo sólido, para pasar el yodo a fase de vapor, y mediante el correspondiente regulador de caudal, establecer un caudal de entrada del vapor de yodo en el reactor de vacío de un orden que permita incorporar al film de recubrimiento una cantidad de yodo entre 1at% y 10at%, ya que concentraciones más altas tienen más efecto bactericida, pero pueden fragilizar el film.
- 30 - Aplicar en el reactor de vacío una descarga luminiscente, que se puede realizar mediante placas paralelas o con cualquier otra configuración, con una potencia que puede oscilar entre 10 W y 100 W para un reactor de vacío de $0,6$ m³. La frecuencia del voltaje de aplicación varía en función de la fuente de potencia que se use, pudiendo ser, por ejemplo, 40 KHz (baja frecuencia), 13,56 MHz (radiofrecuencia) ó 2,45 GHz (microondas).
- 35

- Y, al finalizar el depósito, se llenar el reactor de vacío con aire, para extraer el substrato dotado con un recubrimiento de pirrol dopado con iodo, formado sobre su superficie.

REIVINDICACIONES

- 1.- Proceso de fabricación de un recubrimiento bactericida de pirrol dopado con iodo, para formar sobre un sustrato de aplicación un film de recubrimiento que se deposita partiendo de iodo sólido y un monómero de pirrol en fase líquida, caracterizado por los pasos siguientes:
- Disponer el sustrato a recubrir eléctricamente conectado a tierra o a un potencial flotante, en un reactor de vacío.
 - Extraer el aire del reactor de vacío
 - Cargar el monómero de pirrol en fase líquida en un contenedor calefactable conectado con el reactor de vacío a través de un regulador de flujo gaseoso.
 - Cargar iodo sólido en otro contenedor, también conectado al reactor de vacío a través de un regulador de flujo gaseoso.
 - Calentar el contenedor del monómero de pirrol, para pasar el monómero de pirrol a fase de vapor, y mediante el regulador de caudal correspondiente, establecer un caudal de entrada del vapor de monómero de pirrol en el reactor de vacío.
 - Calentar el contenedor de iodo sólido, para pasar el iodo a fase de vapor, y mediante el regulador de caudal correspondiente, establecer un caudal de entrada del vapor de iodo en el reactor de vacío.
 - Aplicar en el reactor de vacío una descarga luminiscente.
 - Llenar el reactor de vacío con aire y extraer el sustrato dotado con un recubrimiento de pirrol dopado con iodo, formado sobre su superficie.
- 2.- Procedimiento de fabricación de un recubrimiento bactericida de pirrol dopado con iodo, de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado porque la extracción del aire en el reactor de vacío se realiza hasta una presión de, al menos, $1-5 \times 10^{-3}$ mbar.
- 3.- Procedimiento de fabricación de un recubrimiento bactericida de pirrol dopado con iodo, de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado porque para pasar el monómero de pirrol a fase de vapor se aplica un calentamiento de 60 – 80 °C.
- 4.- Procedimiento de fabricación de un recubrimiento bactericida de pirrol dopado con iodo, de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado porque para un reactor de vacío de 0,6 m³ la descarga luminiscente se aplica con una potencia de entre 10 W y 100 W.

5.- Procedimiento de fabricación de un recubrimiento bactericida de pirrol dopado con iodo, de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado porque en el reactor de vacío la descarga luminiscente se aplica con una fuente de baja frecuencia, de radiofrecuencia o de microondas.

5



②① N.º solicitud: 201430799

②② Fecha de presentación de la solicitud: 28.05.2014

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CRUZ G.J. et al, Films obtained by plasma polymerization of pyrrole, Thin solid films, vol. 342, páginas 119-126, (1999)	1-5
X	Base de datos WPI, semana 198742, Thomson Scientific, Londres, GB; [Recuperado el 09.12.2014] Recuperado de EPOQUE, Nº de acceso: 1987-296493 & JP S62209133 A (KANEBO LTD) 14.09.1987	1-5
A	Base de datos WPI, semana 198822, Thomson Scientific, Londres, GB; [Recuperado el 09.12.2014] Recuperado de EPOQUE, Nº de acceso: 1988-152257 & JP S6394507 A (NISSHIN STEEL CO LTD) 25.04.1988	1-5
A	Base de datos WPI, semana 199149, Thomson Scientific, Londres, GB; [Recuperado el 09.12.2014] Recuperado de EPOQUE, Nº de acceso: 1991-357900 & JP H03239720 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD) 25.10.1991	1-5

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
10.12.2014

Examinador
M. Ojanguren Fernández

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08G73/06 (2006.01)

C08G61/12 (2006.01)

A01N59/12 (2006.01)

A01N43/36 (2006.01)

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

C08G, A01N

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

INVENES, EPODOC, WPI, CAS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 10.12.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-5	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-5	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	CRUZ G.J. et al, Films obtained by plasma polymerization of pyrrole, Thin solid films, vol. 342, páginas 119-126, (1999)	
D02	Base de datos WPI, semana 198742, Thomson Scientific, Londres, GB; [Recuperado el 09.12.2014] Recuperado de EPOQUE, Nº de acceso: 1987-296493 & JP S62209133 A (KANEBO LTD) 14.09.1987	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un proceso de fabricación de un recubrimiento de pirrol dopado con iodo partiendo de pirrol en fase líquida y iodo sólido. Dichos reactivos son introducidos por separado y en forma de gas en un reactor a vacío. Posteriormente se genera una descarga luminiscente formándose de esta manera el recubrimiento.

El documento D1 divulga un estudio sobre la preparación y características de películas o recubrimientos producidos por la polimerización en plasma de pirrol dopado con iodo. Como productos de partida se utilizan iodo y pirrol en fase líquida que se introducen en un reactor a vacío separadamente y en fase gaseosa. A continuación se aplica una descarga luminiscente con una potencia media de 18W y a una frecuencia de 13,5 MHz y se forma un recubrimiento de pirrol dopado con iodo.

El documento D2 divulga un procedimiento para la preparación de un complejo de pirrol dopado con iodo mediante introducción del pirrol, calentado previamente con objeto de convertirlo en gas, en un reactor de plasma mantenido a vacío a una presión de 10^{-3} Torr, en el que se aplica un potencial de alta frecuencia entre dos placas de electrodos paralelas, introduciéndose posteriormente en dicho reactor una corriente de iodo sublimado.

Por lo tanto a la vista de dichos documentos, las reivindicaciones 1 a 5 de la presente solicitud no tienen novedad ni actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP).