

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 993**

51 Int. Cl.:

<b>C08L 23/04</b>	(2006.01)
<b>C08L 23/12</b>	(2006.01)
<b>C08K 3/10</b>	(2008.01)
<b>C08K 3/30</b>	(2006.01)
<b>C08K 5/092</b>	(2006.01)
<b>C08K 5/54</b>	(2006.01)
<b>C08K 9/10</b>	(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.09.2011 PCT/BR2011/000323**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.03.2012 WO12034198**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2011 E 11824376 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018 EP 2617764**

54 Título: **Un aditivo, un polímero y un artículo que son activos e inteligentes**

30 Prioridad:

**13.09.2010 BR PI1005460**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.04.2018**

73 Titular/es:

**BRASKEM S.A. (50.0%)  
Rua Eteno 1561 Complexo Petroquímico de  
Camaçari  
42810-000 Camaçari, BA, BR y  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO  
SUL (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MONCADA, EDWIN;  
DOS SANTOS, JOÃO, HENRIQUE, ZIMNOCH y  
CAPELETTI, LARISSA, BRENTANO**

74 Agente/Representante:

**ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María**

ES 2 664 993 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

Un aditivo, un polímero y un artículo que son activos e inteligentes

### 5 Campo técnico

La presente invención se refiere a aditivos activos e inteligentes que tienen características híbridas, que son compatibles con polímeros, son térmica y mecánicamente estables, son capaces de liberar electrones y/o fotones en presencia de compuestos químicos, específicamente compuestos amino, compuestos amida, compuestos reductores de oxígeno, agua o vapores de los mismos. Los aditivos activos e inteligentes se incorporan ellos mismos en matrices de polímeros permitiendo la obtención de artículos poliméricos activos e inteligentes. Estos artículos poliméricos activos e inteligentes pueden actuar como inhibidores del crecimiento de microorganismo y hongos, así como indicadores de la presencia de gases, ya sea en la atmósfera o causados por la descomposición de alimentos, por ejemplo.

15

### Campo técnico

La constante y creciente preocupación por la seguridad de la población para intentar garantizar entornos de trabajo saludables, alimentos que muestren buenas características físicas, químicas y nutricionales, evitar contaminación pro-positiva (bioterrorismo), entre otros, ha producido innumerables investigaciones para obtener sensores específicos que permitan la identificación y/o el control de algunas de dichas situaciones. Por lo tanto, es muy importante vigilar los entornos de trabajo, por ejemplo, en algunas empresas de minería, empresas químicas y farmacéuticas, laboratorios de investigación víricos, producción de alimentos y entornos de consumo, entre otros, para garantizar mejores condiciones de vida para los trabajadores además de garantizar productos de alta calidad para los consumidores y para el público en general. Los problemas tales como la contaminación pro-positiva de alimentos por sustancias peligrosas (ántrax, virus, metales tóxicos, entre otros) se pueden identificar por medio del uso de sensores que permitan, en algunos casos, atacar (virus), o en otros casos detectar y comunicar (ántrax y metales), proporcionando condiciones totalmente seguras y una mejor calidad de vida de la población.

Por lo tanto, los compuestos activos e inteligentes, además de tener las características para vigilar las condiciones previamente mencionadas, también se pueden usar para prolongar la vida útil de alimentos perecederos (actuando contra los microorganismos) y/o para comunicar el estado de calidad de los alimentos, de modo que dichos compuestos permitirían el suministro de alimentos totalmente seguros y confirmarían sus características de calidad. En la industria del envasado de alimentos se han usado algunos aditivos que se incorporan en los materiales de envasado (papel, plástico, etc.) que ponen de manifiesto algunas de las características previamente mencionadas en la presente memoria o que pueden actuar potencialmente como se ha citado antes tras ser dispersados dentro de materiales de envasado.

En la solicitud de patente nº US 2009/0011160 A1 se describen películas poliméricas en las que se ha inmovilizado chitosán sobre al menos una de sus superficies. Se dice que dichas capas de chitosán son sustancialmente resistentes a las fugas y que tienen una actividad antimicrobiana fuerte. La aplicación de chitosán se hace sobre una película de polipropileno orientada de forma biaxial mediante activación de plasma de la superficie a presión atmosférica. Después esas películas se usan en sistemas de envasado de alimentos antimicrobianos activos. El chitosán es un compuesto que es sensible tanto a la temperatura como al procesado mecánico, de modo que es necesario llevar a cabo su aplicación sobre la película polimérica solo después de la fabricación de la película, y después combinarla con la aplicación de plasma, que implica más de una etapa, un mayor coste y mayor complejidad en el procesamiento.

A su vez, la solicitud de patente nº US 2006/0083710 A1 también describe el uso de un recubrimiento de chitosán para artículos poliméricos, sin embargo, hay grupos funcionales reactivos con amino injertados sobre la superficie del polímero antes de la deposición de la capa de chitosán. Para dicho recubrimiento final, se produce una reacción de los grupos amino del chitosán con los grupos reactivos con amino injertados sobre la superficie del polímero, que estabiliza la capa de chitosán y haciendo que la misma esté en una concentración necesaria para reducir el crecimiento microbiano. De la misma forma que en la solicitud de patente citada previamente, es necesaria más de una etapa en el procedimiento (injerto y aplicación de chitosán sobre la película), que conlleva implicaciones en términos de coste y complejidad del procedimiento.

En la solicitud de patente nº US 2007/0166399 A1 también se reivindican artículos poliméricos que tienen actividad antimicrobiana, en particular envases, sin embargo, usan como ingrediente activo compuestos de plata que contienen sulfato de plata, así como los métodos de fabricación de los mismos, que incluyen métodos para

blanquear los artículos y envases obtenidos mediante la estabilización del sulfato de plata. Se describe además que la capa de compuesto de plata, que incluye sulfato de plata, se sella dentro del artículo o envase que tiene propiedades antimicrobianas. Se sabe que la plata está en estudio en relación con su toxicidad, cuyo hecho tiene impacto en su uso en los envases dirigidos a alimentos.

5

En la publicación internacional nº WO 96/23022 A1 se describe el uso de una combinación de terpenos o derivados de terpenos con vitaminas que son diferentes de los terpenos como recubrimientos que tienen una función antioxidante. Dicha acción se produce mediante reacciones de transferencia de electrones entre los citados compuestos y el oxidante que está presente. Entre las vitaminas que se usan se incluyen la vitamina A y carotenos, y los sustratos que se pueden usar para dichos recubrimientos son materiales inorgánicos, materiales naturales, materiales termoplásticos y materiales termoestables. Una vez más, estos compuestos se aplican a los artículos una vez que estos están listos, cuyo hecho implica etapas adicionales y complejidad del procedimiento.

En la solicitud de patente nº US 2005/0164169 A1 se describe el uso de la resonancia de plasmones de superficie para generar propiedades antibacterianas, antimicrobianas, hidrófilas, hidrófobas, antiadhesivas, adhesivas, biológicas y catalíticas, entre otras. Se reivindica un procedimiento de generación no lineal usando luz con longitudes de onda en el intervalo de rayos X a infrarrojo, con el fin de potenciar la generación de plasma (electrones de superficie) mediante partículas de tamaño nanométrico de metales nobles o semiconductores tales como plata, cobre, platino, etc. Entre las posibles aplicaciones se puede señalar el uso como un bactericida, en pinturas para prevenir la corrosión, en aplicaciones médicas y materiales de construcción. Aunque el tratamiento aplicado sobre la superficie de la película consiste solo en una etapa, representa todavía una etapa adicional después de la preparación de dicha película.

Por lo tanto, la presente invención introduce un nuevo aditivo activo e inteligente, que además de presentar las características deseadas de actividad en el producto final, tales como la inhibición del crecimiento de microorganismos y hongos, y la indicación de la presencia de analitos (gases) y ausencia de toxicidad, añade además la ventaja de ser incorporado fácilmente a la matriz polimérica debido a su propiedad híbrida que proporciona compatibilidad con el polímero. Dicho hecho hace posible la obtención de artículos, tales como películas, a partir del polímero con aditivos.

30

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un aditivo activo e inteligente que es compatible con polímeros y que tiene un modo (o mecanismo) de acción antimicrobiana e indicativa que es diferente de los mecanismos encontrados en la técnica anterior.

### 35 Bases de la invención

La presente descripción se refiere a aditivos activos e inteligentes, formados por un compuesto sensible encapsulado en una matriz inorgánica con características híbridas, que son térmica y mecánicamente estables, y son capaces de liberar electrones y/o fotones en presencia de compuestos químicos. La presente invención consiste en la aplicación de estos aditivos a matrices poliméricas de modo que el material resultante puede ser útil en situaciones en las que es necesario conocer las condiciones del entorno y prevenir la proliferación de bacterias. Además, los aditivos se pueden aplicar a polímeros no polares usados en el campo de las comunicaciones mediante medios electrónicos y en la generación de energía y cambio de las propiedades eléctricas del material mediante la liberación de electrones. Esas características pueden tener aplicabilidad en industrias tales como en industrias farmacéuticas, de comunicaciones, generación eléctrica, electrónicas y petroquímicas, médicas y ambientales, entre otras.

Los aditivos activos e inteligentes se pueden definir como dispositivos constitutivos que son capaces de liberar electrones y/o fotones cuando interactúan con determinados compuestos químicos. El proceso de liberación de electrones y/o fotones se produce mediante una reacción química de corrosión del compuesto químico sensible encapsulado (aditivo activo e inteligente) en contacto con un compuesto químico reactivo. Como resultado de la corrosión hay liberación de electrones y/o fotones a la superficie del aditivo activo e inteligente. Cuando el aditivo activo e inteligente se dispersa en un medio polimérico, estos electrones liberados en la reacción de corrosión migrarán libremente a la superficie del polímero proporcionando tanto características antimicrobianas como identificadoras de analito.

Por lo tanto, cuando el aditivo se dispersa/incorpora en una matriz polimérica, el polímero se puede usar, entre otras aplicaciones, para la fabricación de envases que son tanto activos (acción antimicrobiana) como inteligentes (identificación y comunicación de la presencia de analitos mediante cambio de color y/o cuantificación de los electrones que se han generado y/o cuantificación de los protones que se han generado). A continuación se puede

60

ver un esquema de esta reacción de corrosión y los productos que se generan por la misma:



5 En el que:

*A* = Aditivo activo e inteligente (que comprende un compuesto químico sensible + cápsula);

*B* = Compuesto químico reactivo;

*C* = Aditivo activo e inteligente que cambia o no cambia de color;

$e^-$  = Electrones liberados en la reacción;

10  $h\nu$  = Fotones liberados en la reacción.

### Resumen de la invención

La presente invención se refiere a polímeros activos e inteligentes de acuerdo con la reivindicación 1 que  
15 comprenden un aditivo activo e inteligente incorporado/disperso en la matriz polimérica, formados por un compuesto sensible encapsulado en una matriz inorgánica con características híbridas, que son térmica y mecánicamente estables y son capaces de liberar electrones y/o fotones en presencia de compuestos químicos.

Para una mejor comprensión de la invención, en la presente memoria descriptiva los siguientes términos y/o  
20 expresiones deberían entenderse como se describe a continuación en el presente documento:

- Corrosión: una reacción química por la que son liberados electrones y/o fotones que quedan disponibles para la migración;
- Compuesto químico sensible: cualquier compuesto capaz de liberar electrones y/o fotones en presencia de un  
25 compuesto químico reactivo, seleccionándose dicho compuesto químico sensible de entre cobre (I), azufre, ácido ascórbico y ácido cítrico;
- Compuesto químico reactivo: cualquier compuesto presente en el medio que activa el compuesto sensible, en el que dicho compuesto químico reactivo preferiblemente se selecciona entre compuestos amino, compuestos amida, agua, agentes reductores de oxígeno y/o vapores de los mismos;
- 30 - Cápsula híbrida: una cápsula formada por alcóxidos de titanio o de silicio obtenida mediante una reacción de sol-gel;
- Reacción de sol-gel: una reacción hidrolítica por catálisis básica o ácida o una reacción no hidrolítica catalizada por un ácido de Lewis (FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, etc.);
- Reacción hidrolítica: una reacción que usa alcóxidos de titanio o silicio, agua, un ácido o una base, llevada a cabo  
35 a temperatura, tiempo y velocidades de agitación controlados;
- Reacción no hidrolítica: una reacción que usa alcóxidos de titanio o silicio, tetracloruro de silicio (SiCl<sub>4</sub>), ácido de Lewis, llevada a cabo a temperatura, tiempo y velocidades de agitación controlados;
- Híbrido: un compuesto que tiene características tanto polares como no polares (orgánico-inorgánico), puesto que el alcóxido usado para la encapsulación tiene un extremo inorgánico polar (silicio o titanio) que interacciona con el  
40 compuesto sensible, y una cadena orgánica no polar que interacciona con la matriz (polímero);
- Estabilidad mecánica: Una característica del aditivo activo e inteligente que protege el compuesto químico sensible de las condiciones de procesamiento del polímero (fuerzas de cizalladura producidas por la maquinaria de procesamiento);
- Estabilidad térmica: Una característica del aditivo activo e inteligente que protege al compuesto químico sensible  
45 frente a la degradación o descomposición que surge de la alta temperatura en las condiciones de procesamiento.

Por lo tanto, los aditivos activos e inteligentes comprenden, en particular, un compuesto sensible contenido dentro de una cápsula híbrida, en donde la cápsula, además de proporcionar estabilidad mecánica y térmica al compuesto sensible, permite la transferencia de los electrones y/o fotones generados a la superficie, y también mejora la  
50 compatibilidad con los polímeros no polares, preferiblemente polímeros de poliolefinas, más preferiblemente polietilenos y polipropilenos.

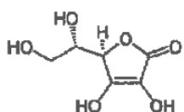
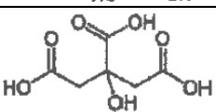
Los alcóxidos de silicona usados en la presente invención son preferiblemente el ortosilicato de tetraetilo, etil-trietoxisilano, metil-trietoxisilano, fenil-trietoxisilano, metil-trimetoxisilano, n-octil-etoxisilano, n-butil-etoxisilano y vinil-trimetoxisilano. Los alcóxidos de titanio usados en la presente invención son preferiblemente tetraetoxi-titanio, etiltriethoxi-titanio, metiltriethoxi-titanio, feniltriethoxi-titanio, n-octiletoxi-titanio, n-butiletoxi-titanio.  
55

El carácter híbrido se garantiza de acuerdo con el tipo y número de sustituciones en la estructura del alcóxido usado. Es importante señalar que los alcóxidos usados están sustituidos con grupos alquilo. Los grupos alquilo son  
60 responsables de una mejor compatibilidad del aditivo con la matriz polimérica y ayudan a llevar y expulsar los

electrones a la superficie de la matriz, preferiblemente cuando comprenden grupos que tienen al menos un doble enlace en su estructura.

Los compuestos sensibles expuestos en la tabla 1 se usan en la preparación del aditivo activo e inteligente. Los compuestos sensibles liberan una determinada cantidad de electrones de acuerdo con la reacción característica para cada compuesto.

Tabla 1: Características de los compuestos sensibles usados en la preparación del aditivo.

Compuestos sensibles	Estructura química	Número de electrones liberados	Temperatura de descomposición del compuesto sensible	Temperatura de descomposición del aditivo (compuesto sensible encapsulado) (°C)
Sales de cobre (I)	$\text{Cu}^+$	1	>700	>700
Sales de azufre	$\text{S}_8$	6	100	246
Ácido ascórbico		2	190	241
Ácido cítrico		1	175	230

10 La matriz polimérica de acuerdo con la presente invención preferiblemente está compuesta de polímeros no polares, preferiblemente polímeros poliolefinicos, más preferiblemente polietilenos y polipropilenos, puesto que el aditivo activo e inteligente de acuerdo con la presente invención muestra compatibilidad con la matriz de poliolefina debido a su funcionalidad híbrida. La matriz híbrida presenta además la ventaja de aguantar condiciones de extrusión (200°C) necesarias para la preparación de la mezcla.

15 La liberación de electrones y/o fotones del aditivo inteligente cuando está disperso en la matriz polimérica, se produce cuando el polímero está en presencia de compuestos de tipo amino, amida o reductores de oxígeno o vapores de los mismos, así como en presencia de cualquier sustancia que pueda generar compuestos reductores de oxígeno volátiles o no volátiles. Esas sustancias, al interactuar con el aditivo, hacen que este último libere  
 20 electrones y/o fotones en el medio (polímero). Preferiblemente, cuando el medio es una matriz de poliolefina, debido a la diferencia en la polaridad (carga) entre el electrón y la poliolefina, los electrones libres tenderán a migrar preferiblemente a la superficie del artículo.

La identificación del analito se logra mediante el cambio de color causado por la liberación de electrones, como se  
 25 explicará mejor en los siguientes ejemplos más adelante. Además, los electrones libres pueden modificar adicionalmente la conductividad o resistencia eléctrica de los materiales.

Dicho aditivo activo e inteligente, cuando se usa como un agente antimicrobiano, tiene la ventaja, en comparación con otros aditivos que ya eran conocidos en el mercado como agentes antimicrobianos (sales de plata, Triclosán,  
 30 etc.), de no requerir el contacto directo del aditivo con los microorganismos, puesto que el efecto antimicrobiano es proporcionado por los electrones que son liberados a la superficie del artículo y la interacción de los electrones con la membrana exterior del microorganismo y hongo (péptidoglucano, n-acetilglucosamida, ácido n-acetilmurámico) produce la rotura de la membrana y la posterior muerte del microorganismo y hongo. Además, el aditivo inteligente no es tóxico, y el mismo se puede usar en envases de alimentos, y permite que la película activa y/o inteligente sea  
 35 fabricada directamente sin necesitar etapas extra para dicho fin. Además, la presente invención también se refiere a los productos obtenidos de la incorporación de los aditivos activos e inteligentes a matrices poliméricas, es decir, composiciones poliméricas especiales, así como los respectivos artículos, que presentan propiedades específicas para diferentes aplicaciones.

40 **Breve descripción de las figuras**

La figura 1 es un diagrama de *Bode* obtenido por EIS (Espectroscopía de impedancia electroquímica), usado habitualmente para analizar los cambios en la resistencia eléctrica de los materiales, en la que el módulo de impedancia electroquímica se compara frente a la frecuencia de la onda sinusoidal, y muestra el cambio de la  
 45 resistencia eléctrica de la película polimérica que comprende el aditivo activo e inteligente tras la exposición a los vapores de amoniaco.

La figura 2 ilustra una gráfica que refleja el crecimiento microbiológico de *Pseudomonas* frente al tiempo de almacenamiento en anaquel en muestras de pollo envasadas con películas con aditivo usando el aditivo activo e inteligente.

5

### Ejemplos

Los ejemplos descritos en el presente documento se refieren a realizaciones preferidas de la presente invención, y por lo tanto se proporcionan para fines que son simplemente ilustrativos en lugar de limitantes, de modo que no debe considerarse que constituyen restricciones o que limitan el alcance de la presente invención, de modo que esta última debe interpretarse de acuerdo con el alcance de las reivindicaciones adjuntas en el presente documento.

Los siguientes ejemplos están relacionados con la obtención de los aditivos activos e inteligentes, su actividad en la identificación de algunos analitos y la incorporación de dichos aditivos en matrices de polímero.

15

### Obtención del aditivo activo e inteligente

En general, los aditivos activos e inteligentes se obtienen mediante las siguientes etapas:

20 a) Preparación de una solución del compuesto sensible disolviendo una determinada cantidad de este compuesto en una determinada cantidad de disolvente que constituye el propio medio de reacción. La cantidad del compuesto sensible varía de 0,005 gramos a 1.000 gramos disueltos dentro del intervalo de 1,0 ml a 100 litros, a temperatura ambiente, de modo que se obtienen intervalos amplios de concentraciones.

25 b) Adición de los compuestos obtenidos de la reacción de sol-gel al ítem (a). Inicialmente, el valor de pH está condicionado por medio de la adición de un ácido o una base, como se conoce en la técnica. Después de establecer el valor de pH deseado, se añaden los alcóxidos de titanio o silicio determinados para generar la encapsulación del compuesto que libera electrones (compuesto sensible). La encapsulación mediante la adición de los alcóxidos de titanio o silicio se produce por el control del tipo de alcóxidos, pH, temperatura, tiempo y la relación de alcóxidos/agua. Con la determinación de estas variables se controla el porcentaje relativo de los grupos orgánicos e inorgánico, es decir, su grado de carácter híbrido.

30

c) Secado de la suspensión que se ha generado (si el aditivo activo e inteligente se añadió en forma de polvo).

35 El aditivo activo e inteligente preparado en las etapas a, b y c, cuando está disperso en matrices poliméricas, mostrará la liberación de electrones y/o fotones tras la interacción con sustancias amino, amida o reductoras de oxígeno, estén o no en forma de vapor. Además, muestra una buena capacidad de dispersión y buena compatibilidad, proporcionada por la característica híbrida del aditivo y por su estabilidad térmica y mecánica.

40 El aditivo activo e inteligente se puede usar como un agente antimicrobiano, un indicador de la presencia de un analito, un indicador de la comunicación (se puede detectar con la presencia de un chip u otro medio electrónico común), un generador de energía, un conductor eléctrico o reductor de resistencia eléctrica de un material específico, o para cualquier otra aplicación que pueda requerir la presencia de electrones libres.

### 45 1 - Preparación del aditivo activo e inteligente en forma de polvo y provisión de evidencia de la liberación de electrones y del cambio de color

El aditivo activo e inteligente se obtuvo de acuerdo con la siguiente metodología: se dispersó 1,0 g del compuesto sensible (cloruro de cobre I) en una mezcla de 5 ml de H<sub>2</sub>O desionizada y 0,1 ml de HCl concentrado. Después de estos, se añadieron a la misma 4 ml de TEOS (ortosilicato de tetraetilo) y 6 ml de OTMSi (octil-trimetoxisilano), o MTMSi (metil-trimetoxisilano), o VTMSi (vini-trimetoxisilano). Los organosilanos se hicieron reaccionar durante 1 hora a temperatura ambiente y sometidos a agitación mecánica. Transcurrido este tiempo, el producto sólido se trituró hasta que su tamaño de partículas alcanzó el intervalo de micrómetros y se lavó con agua hasta que el residuo de lavado se volvió transparente, y posteriormente se secó en un horno a 80°C. Finalmente se obtuvo un aditivo activo e inteligente en forma de polvo y que tenía un tono verdoso (Cu<sup>+</sup>).

50

Para los fines de mostrar su acción activa e inteligente, el aditivo obtenido en el ejemplo 1 anterior se sometió a un gas básico (NH<sub>3</sub>) a temperatura ambiente. El sólido así obtenido adquirió un color azulado (Cu<sup>2+</sup>) al reaccionar con el amoníaco, poniendo de manifiesto así la liberación de electrones por la reacción de oxidación del cobre y la identificación de compuestos amino por el cambio de color, a temperatura ambiente.

60

La liberación de electrones tuvo lugar mediante la siguiente reacción:



5

Como se ha expuesto previamente, la liberación de electrones se puede usar para la función de agente antimicrobiano en un envase activo, y el cambio de color se puede usar en un envase inteligente para la detección visual de un analito. Por ejemplo, los alimentos que sufren un proceso de putrefacción normalmente liberan compuestos amino tales como amoníaco, debido a la acción de bacterias y hongos que transforman los aminoácidos en gases, y los electrones liberados en este caso señalan la presencia del amoníaco mediante el cambio de color del cobre y además atacan a las bacterias presentes en el mismo, como se ha explicado previamente, poniendo de manifiesto de esta forma una acción inteligente (identificación del analito por el cambio de color) y una acción activa (antimicrobiana).

## 15 **2 - Incorporación del aditivo activo e inteligente en la matriz polimérica y prueba de la liberación de electrones y cambio de color**

La incorporación del aditivo activo e inteligente en la matriz polimérica se llevó a cabo usando procedimientos de extrusión convencionales para el procesamiento de polímeros, tales como perfil de temperaturas, tipo de hilera y tipo de extrusora usados normalmente en el procedimiento de aditivación. Tras la incorporación del aditivo activo e inteligente en el polímero, se fabricaron películas usando una extrusora de película de tipo globo, donde el espesor de las películas era entre 10 y 100  $\mu\text{m}$ .

La prueba de la liberación de los electrones por el aditivo activo e inteligente después de la incorporación del mismo en la matriz polimérica, se proporcionó por el cambio de resistencia eléctrica (Óhmica) de las películas. La propiedad de resistencia eléctrica es característica para cada tipo de material, así como lo son el calor de fusión, la densidad, etc. Para este fin, las películas se expusieron a vapores de amoníaco y se compararon con las películas que no se habían sometido a exposición a vapores de amoníaco. Las mediciones de la resistencia eléctrica se hicieron usando la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), que consiste en la excitación de una célula electroquímica mediante una señal de onda sinusoidal y el respectivo análisis de la corriente producida. Mediante el tratamiento matemático debido de esta respuesta, se puede obtener la impedancia y la resistencia óhmica del material que se está sometiendo a mediciones.

La gráfica de la figura 1 representa el módulo de la impedancia electroquímica en función de la frecuencia de la onda sinusoidal, en la que se puede observar la curva (a) que representa la impedancia de la película con el aditivo incorporado en la misma, la curva (b) que representa la impedancia de esta misma película, sin embargo, en contacto con  $\text{NH}_3$  gaseoso, y la curva (c) que corresponde al cobre metálico (para fines de comparación con metales conductores). También se puede observar una amplia disminución de la impedancia de la película que tiene el aditivo activo e inteligente incorporado en la misma, en presencia de vapores de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), cuando se compara con la película sin presencia de  $\text{NH}_3$ . La película polimérica sin la adición del aditivo activo e inteligente no muestra ningún tipo de cambio, puesto que esto es una propiedad del material y no es afectado por una acción química externa.

Si se compara con la curva (c) del metal, se puede observar que, con respecto a la presencia de amoníaco, el comportamiento de la película que incluye el aditivo se aproxima al comportamiento de un metal, en lo que se refiere a la presencia de electrones en la superficie.

En la tabla 2 se puede observar la disminución de la resistencia eléctrica de los materiales descritos, confirmando una vez más la liberación de electrones cuando se ponen en contacto con vapores de un analito (amoníaco). Lo anterior prueba el funcionamiento del aditivo activo e inteligente cuando se dispersa en una matriz polimérica, funcionando como un liberador de electrones, lo que le proporciona idoneidad para todas las aplicaciones que se han descrito previamente en el presente documento. Se puede observar que, para las películas descritas, la resistencia eléctrica disminuye del orden de  $10^3$  a  $10^4$  Ohms cuando están en presencia de  $\text{NH}_3$  gaseoso. Esto es producido por la liberación de electrones de cada una de las diferentes películas que se han fabricado.

55

Cuando se compara con la película pura que carece de aditivo, se puede observar que la disminución de la resistencia eléctrica de la película con el aditivo activo e inteligente incorporado en la misma, en presencia de amoníaco, es aproximadamente de 100 a 1000 veces. Lo anterior muestra que el aditivo activo e inteligente tiene la capacidad de cambiar las características de resistencia eléctrica de los materiales, proporcionando un amplio espectro de nuevas aplicaciones. Lo anterior podría presentar distintas aplicaciones tales como un *interruptor*, el

60

cual en presencia de un determinado analito permita la comunicación de condiciones específicas del entorno, mediante la liberación de electrones o por el cambio de color.

Tabla 2: Disminución de la resistencia eléctrica de las películas por la liberación de electrones.

Película	Resistencia eléctrica	Resistencia eléctrica en presencia de vapor de NH <sub>3</sub>
Película pura sin aditivo	$6,7 \times 10^{10} \Omega$	$1,5 \times 10^9 \Omega$
Película con aditivo basado en ácido cítrico	$7,0 \times 10^9 \Omega$	$1,1 \times 10^5 \Omega$
Película con aditivo basado en azufre	$1,6 \times 10^9 \Omega$	$3,0 \times 10^5 \Omega$
Película con aditivo basado en cobre (I)	$6,2 \times 10^9 \Omega$	$2,2 \times 10^6 \Omega$

5

Esto demuestra la presencia de electrones libres en la película polimérica cuando proceden del contacto del aditivo activo e inteligente con un analito (vapor de amoniaco).

### 3 - Prueba de la acción antimicrobiana de las películas cuando se les añadía el aditivo activo e inteligente

10

La metodología usada para determinar el efecto antimicrobiano se puso en práctica mediante el recuento bacteriológico total de microorganismos, específicamente de *Pseudomonas*, variando el tiempo de almacenamiento en anaquel del alimento.

15

Método: Se envasaron trozos de pechuga de pollo de aproximadamente 50 gramos con cada una de las películas provistas del aditivo activo e inteligente. Estas películas, que contenían las pechugas de pollo, se sellaron en forma de bolsas, simulando así las condiciones de almacenamiento en anaquel del alimento envasado. Posteriormente, dichas bolsas que contenían las pechugas de pollo se envasaron en una segunda bolsa de película de poliolefina (sin incorporación de los aditivos activos e inteligentes) usando vacío (se puede llevar a cabo la misma prueba

20

usando una película coextruída con una capa que lleva aditivo y una capa sin aditivo). La capa más interna, que contiene el aditivo, tiene la finalidad de percibir los electrones liberados por los compuestos volátiles producidos por la degradación del alimento y promover su migración a la superficie de la película que está en contacto directo con el alimento (superficie más interna) en lugar de con la parte externa, en la que en este caso específico no mostraría ninguna ventaja, al carecer de eficacia antimicrobiana (que ocurriría por medio de la pérdida de electrones a la superficie externa). Posteriormente al envasado, se llevaron a cabo los análisis de recuento de *Pseudomonas* una vez cada tres días, para determinar el crecimiento microbiológico en función del tiempo, y observar la acción antimicrobiana de las películas poliméricas aditivadas con los aditivos activos e inteligentes.

25

En la gráfica de la figura 2, las muestras usadas para el estudio fueron las siguientes:

30

LHB: Película de poliolefina (sin incorporación del aditivo activo e inteligente).

CuV-10/E3: LHB con la incorporación del aditivo activo e inteligente basado en cobre y una relación de híbrido de TEOS/VTMSi (vinílico)

Cu8-10/E5: LHB con la incorporación del aditivo activo e inteligente basado en cobre y una relación de híbrido de TEOS/OTMSi (octilo)

35

Cu1-20/E4: LHB con la incorporación del aditivo activo e inteligente basado en cobre y una relación de híbrido de TEOS/MTMSi (metilo)

ACV-10/E2: LHB con la incorporación del aditivo activo e inteligente basado en ácido cítrico y una relación de híbrido de TEOS/VTMSi (vinílico)

40

Se puede observar un crecimiento exponencial de *Pseudomonas* que era igual para todas las muestras hasta el séptimo día, cuando alcanzaron una concentración de  $1 \times 10^5$  UFC. Después de 7 días, las muestras de Cu8-10/E5, Cu1-20/E4 y ACV-10/E2 pusieron de manifiesto una reducción en el crecimiento de *Pseudomonas*. La muestra Cu8-10/E5 puso de manifiesto el mejor comportamiento en la reducción del crecimiento de *Pseudomonas*,

45

y específicamente con esta muestra se logró de nuevo el valor de  $1 \times 10^6$  UFC el día 11. Estos resultados muestran claramente el efecto inhibitor del crecimiento microbiológico en las muestras de película que comprenden los aditivos activos e inteligentes. Específicamente, la muestra que puso de manifiesto un mayor nivel de eficacia en la reducción de crecimiento microbiológico era la muestra identificada como Cu8-10/E5. Esto constituye una prueba fuerte del efecto como inhibidor del crecimiento microbiológico de *Pseudomonas* en muestras de pechuga de pollo,

50

cuando estas últimas se envasaron usando las películas que se aditaron usando los aditivos activos e inteligentes de acuerdo con la presente invención. Por lo tanto, se puede establecer un aumento de 4 días del tiempo útil de dicho alimento y se ha demostrado el uso de envases hechos con estas películas provistas con los aditivos como constituyentes de envases activos e inteligentes.

La reducción del crecimiento de *Pseudomonas* se debía a la liberación de electrones contenidos en los aditivos activos e inteligentes, que cuando se pusieron en contacto con los gases producidos por la descomposición del pollo, probó la liberación de electrones, de modo que los citados electrones interaccionan con las *Pseudomonas*,  
5 inhibiendo el crecimiento de estas últimas.

Todos los documentos citados en el presente documento se incorporan en el mismo para fines de referencia, en relación con la parte relevante del mismo. La cita de cualquier documento no debe considerarse como una admisión del hecho de que el mismo representa técnica anterior con relación a la presente invención. Aunque algunas  
10 realizaciones preferidas de la invención se han ilustrado en los ejemplos y dibujos adjuntos, y se han descrito en la presente memoria descriptiva, debería ser evidente para un experto en la materia que la invención no está limitada de ninguna forma a estas realizaciones como se describen en la presente memoria, y más bien debe considerarse que se pueden hacer otras alteraciones, modificaciones y sustituciones sin desviarse de la naturaleza característica y del alcance de la invención, que se define en las reivindicaciones adjuntas a la misma.

15

## REIVINDICACIONES

1. Un polímero activo e inteligente que comprende un aditivo activo e inteligente incorporado/disperso en una matriz polimérica,  
5
- en el que el aditivo activo e inteligente se caracteriza por estar formado por un compuesto sensible encapsulado en una matriz inorgánica con características híbridas, de modo que el alcóxido usado para la encapsulación que tiene un extremo inorgánico polar que interacciona con el compuesto sensible, y que tiene una cadena orgánica no polar que interacciona con el polímero de la matriz,  
10 dicha matriz inorgánica con características híbridas, está compuesto por un alcóxido de silicio o por un alcóxido de titanio,
- en el que dicho compuesto sensible se selecciona del grupo que consiste en cobre (I), azufre, ácido ascórbico y ácido cítrico, y es capaz de liberar electrones y/o fotones en presencia de un compuesto químico reactivo, por una  
15 reacción química de corrosión del compuesto químico sensible encapsulado en contacto con un compuesto reactivo de modo que los electrones y/o fotones liberados quedan disponibles para la migración.
2. Un polímero activo e inteligente, según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos electrones y/o fotones liberados en dicha reacción de corrosión migran a la superficie del agente activo e inteligente;  
20 o estos electrones liberados en la reacción de corrosión migrarán libremente a la superficie del polímero.
3. Un polímero activo e inteligente, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto sensible es cobre (I).
- 25 4. Un polímero activo e inteligente, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto sensible es azufre.
5. Un polímero activo e inteligente, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto sensible es ácido ascórbico.  
30
6. Un polímero activo e inteligente, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto sensible es ácido cítrico.
7. Un polímero activo e inteligente, según las reivindicaciones 1 y de 3 a 6, caracterizado porque dicho  
35 compuesto químico reactivo es cualquier compuesto presente en el medio que activa dicho compuesto sensible, seleccionándose preferiblemente dicho compuesto químico reactivo del grupo que consiste en compuestos amino, compuestos amida, compuestos reductores de oxígeno y/o vapores de los mismos.
8. Un polímero activo e inteligente, según la reivindicación 1, caracterizado porque en el aditivo activo e  
40 inteligente dicho alcóxido de silicio se selecciona del grupo que consiste en ortosilicato de tetraetilo, etil-trietoxisilano, metil-trietoxisilano, fenil-trietoxisilano, metil-trimetoxisilano, n-octil-etoxisilano, n-butil-etoxisilano y vinil-trimetoxisilano.
9. Un polímero activo e inteligente, según la reivindicación 1, caracterizado porque en el aditivo activo e  
45 inteligente dicho alcóxido de titanio se selecciona del grupo que consiste en tetraetoxi-titanio, etiltriethoxi-titanio, metiltriethoxi-titanio, feniltriethoxi-titanio, n-octiletoxi-titanio, n-butiletoxi-titanio.
10. Un polímero activo e inteligente, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha matriz  
50 polimérica es un polímero no polar.
11. Un polímero activo e inteligente, según la reivindicación 10, caracterizado porque dicha matriz polimérica es un polímero de poliolefina.
12. Un polímero activo e inteligente, según las reivindicaciones 10 a 11, caracterizado porque dicha matriz  
55 polimérica es un polietileno.
13. Un polímero activo e inteligente, según las reivindicaciones 10 a 11, caracterizado porque dicha matriz polimérica es un polipropileno.
- 60 14. Un artículo activo e inteligente, caracterizado porque comprende el polímero activo e inteligente tal

como se define en las reivindicaciones 1 a 13.

15. Uso de un polímero activo e inteligente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 como un agente antimicrobiano y/o en envases de alimentos.

5

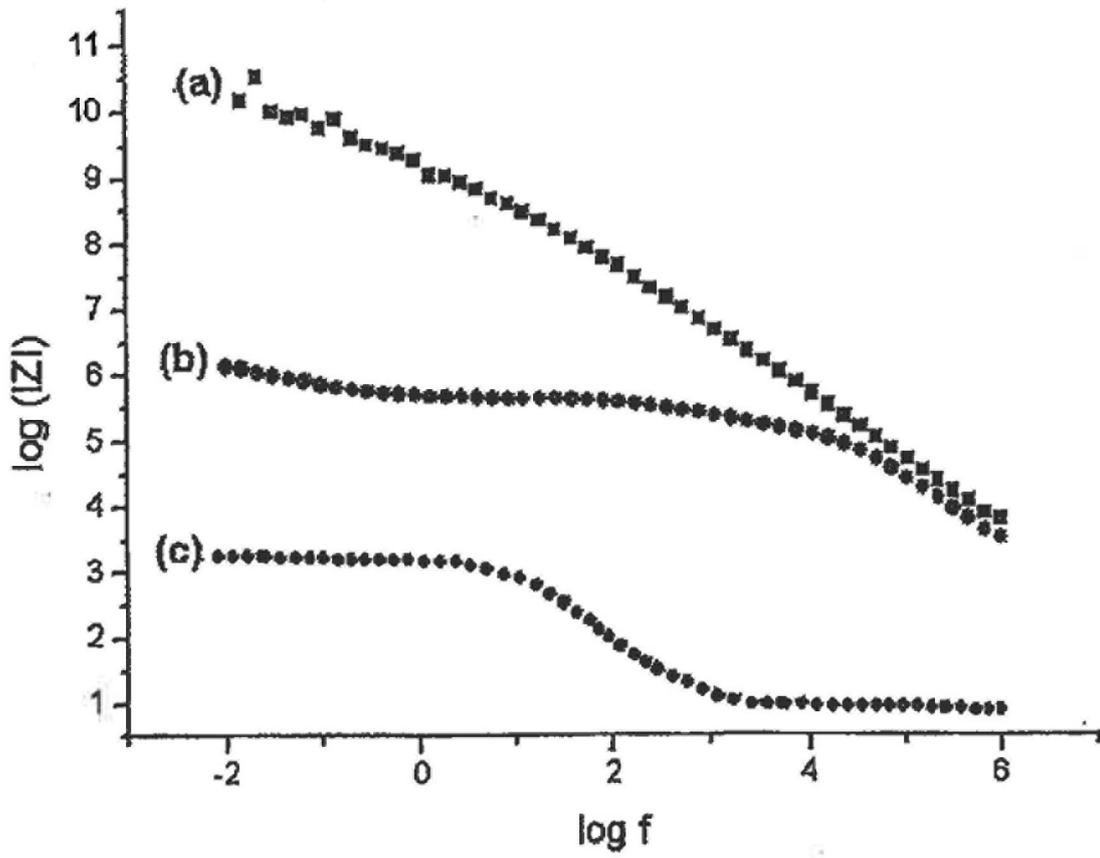


Figura 1

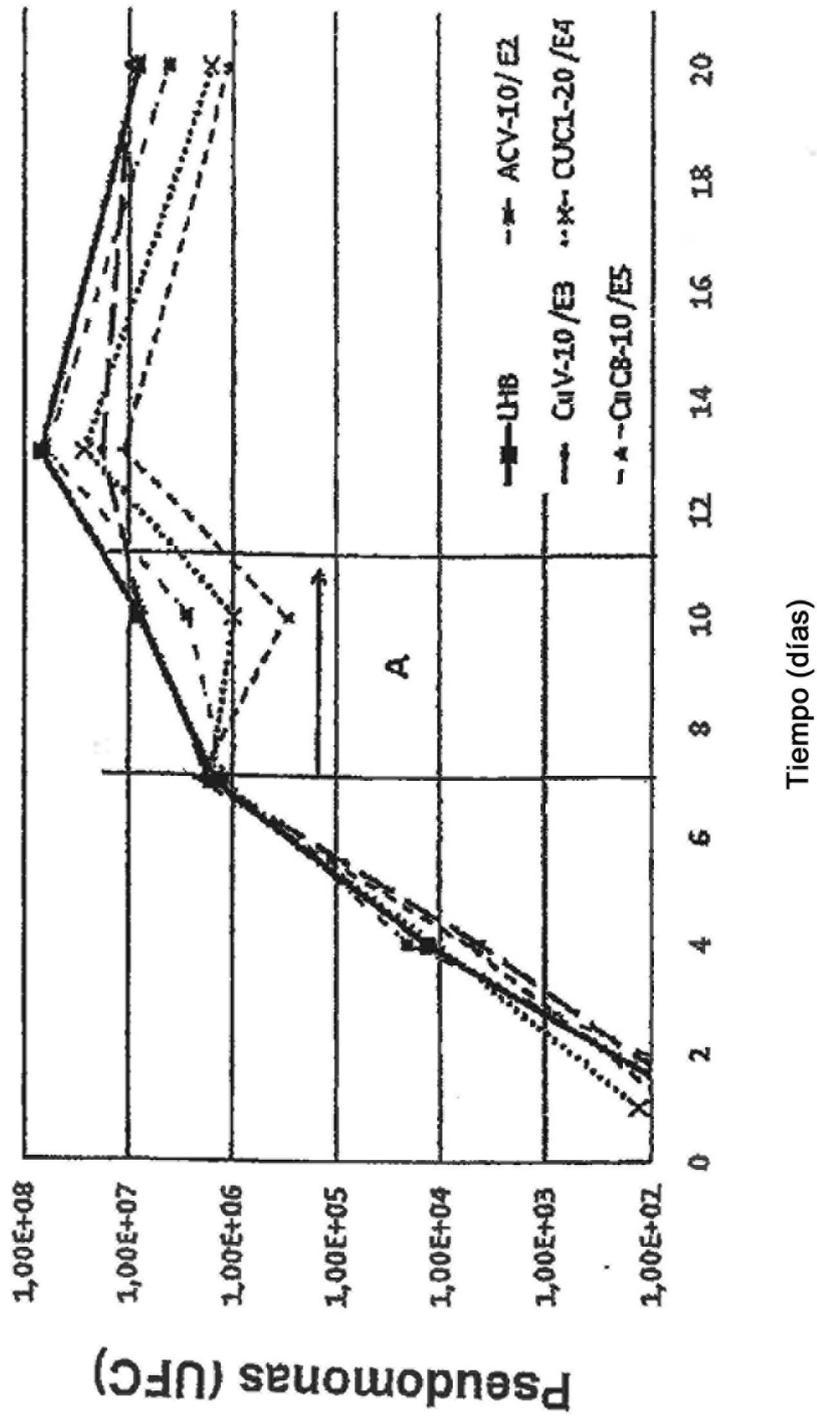


Figura 2