

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 746**

21 Número de solicitud: 201730327

51 Int. Cl.:

<b>B32B 27/12</b>	(2006.01)	<b>C08K 3/36</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/08</b>	(2006.01)	<b>C08K 3/22</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/02</b>	(2006.01)	<b>C08K 3/08</b>	(2006.01)
<b>B32B 37/00</b>	(2006.01)	<b>D04H 1/728</b>	(2012.01)
<b>B82Y 30/00</b>	(2011.01)	<b>B05D 1/06</b>	(2006.01)
<b>B82Y 40/00</b>	(2011.01)	<b>B05D 7/04</b>	(2006.01)
<b>C08K 7/02</b>	(2006.01)		
<b>C08K 13/04</b>	(2006.01)		

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**13.03.2017**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**14.09.2018**

71 Solicitantes:

**BIOINICIA, S.L. (70.0%)**  
**C/ ALGEPSE 65, NAVE 3, POL. INDU. TACTICA**  
**46988 PATERNA (Valencia) ES y**  
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES**  
**CIENTIFICAS (30.0%)**

72 Inventor/es:

**LAGARÓN CABELLO, José María;**  
**CASTRO REINA, Sergio y**  
**GALAN NEVADO, David**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE ADHESIÓN DE PARTÍCULAS SOBRE UN SUSTRATO INERTE**

57 Resumen:

Procedimiento de adhesión de partículas sobre un sustrato inerte.

La presente invención se refiere a un procedimiento de adhesión de partículas con propiedades funcionales excepcionales tales como la hidrofobia, sobre un sustrato inerte. La presente invención encaja dentro del área de la nanotecnología, específicamente dentro del sector donde se necesite modificar las propiedades superficiales de un material o sustancia como puede ser el sector alimentario farmacéutico, biomédico o energético.

**ES 2 681 746 A1**

**Procedimiento de adhesión de partículas sobre un sustrato inerte**

**DESCRIPCIÓN**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de adhesión de partículas con propiedades funcionales excepcionales tales como la hidrofobia, sobre un sustrato inerte.

10 La presente invención encaja dentro del área de la nanotecnología, específicamente dentro del sector donde se necesite modificar las propiedades superficiales de un material o sustancia como puede ser el sector alimentario, farmacéutico, biomédico o energético.

**ESTADO DE LA TÉCNICA**

15 El desarrollo de la nanociencia en las últimas décadas ha permitido el desarrollo de nano y micropartículas con propiedades funcionales excepcionales como son por ejemplo, la superhidrofobicidad, la superhidrofilicidad, la superoleofobicidad, propiedades catalíticas, propiedades auto-limpiables, auto-reparables, etc.

20 La deposición de nanopartículas sobre superficies macroscópicas es un paso necesario para la transmisión de dichas propiedades funcionales excepcionales derivadas del tamaño nanométrico de las partículas a grandes superficies. La adhesión de nanopartículas a superficies depende principalmente de las propiedades de ésta, que ofrezcan o no distintas fuerzas adhesivas (químicas, electrostáticas, Van der Waals, difusivas). Existen técnicas costosas como la deposición en vacío, la nanoimpresión, o los tratamientos superficiales múltiples principalmente usadas con sustratos convencionales.

30 La adhesión de nanopartículas sobre superficies plásticas presenta la dificultad de que éstas se deforman fácilmente, presentan baja resistencia a la temperatura y poca adhesión a partículas inorgánicas como son la mayoría de las nanopartículas. Además, la deposición sobre materiales plásticos suele ser complicada debido a que estos son usualmente químicamente inertes y no ofrecen núcleos de anclaje que  
35 permitan la adhesión.

La adhesión de las nanopartículas a plásticos inertes se puede favorecer mediante un tratamiento corona que activa la superficie plástica, permitiendo una mejor adhesión, no obstante, generalmente insuficiente ya que la nanopartícula presenta una muy reducida superficie de contacto. Mizoshita and Tanaka [ACS Appl. Mater. Interfaces  
5 2016, 8, 31330-31338] proponen un método alternativo basado en la aplicación de una disolución alcohólica de nanopartículas sobre la superficie plástica seguida de un tratamiento en atmosfera reactiva de cloroformo, esta atmosfera reactiva aumenta la adhesión de las nanopartículas al sustrato plástico. No obstante, la dificultad de escalado debido al uso de la atmósfera reactiva es patente.

10

Por ejemplo, el uso de recubrimientos hidrófobos es una de las estrategias más empleadas para evitar el deterioro de los materiales bajo condiciones de alta humedad. Los materiales con propiedades hidrofóbicas ofrecen importantes ventajas tales como: evitan la corrosión y el manchado de las superficies (i.e., son auto  
15 limpiantes), aumentan las propiedades de barrera al vapor de agua, previenen el ataque de microorganismos, entre otras.

15

Existen diferentes alternativas para la generación de recubrimientos hidrofóbicos incluyendo modificación química, recubrimiento con plasma, entre otros (Rahmawan,  
20 Y., Xu, L., & Yang, S. Journal of Materials Chemistry A, doi: 10.1039/C2TA00288D, 2013). En particular, la deposición de nanopartículas con propiedades hidrofóbicas sobre cualquier tipo de sustrato ha generado importantes ventajas en este campo debido a que los materiales en la nanoescala poseen mayor relación superficie a volumen. Sin embargo, la adhesión entre las nanopartículas hidrofóbicas y la  
25 superficie es insuficiente.

25

Por tanto, es necesario desarrollar nuevos procedimientos para mejorar las propiedades de adhesión entre las partículas con propiedades por ejemplo hidrofóbicas con el sustrato.

30

### **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a un procedimiento de adhesión de partículas con propiedades funcionales excepcionales sobre un sustrato inerte. La presente invención  
35 es de especial interés en varios sectores, por ejemplo

35

- en el sector alimentario el interés reside en superficies altamente deslizantes, hidrofóbicas, oleofóbicas, anfifóbicas, anfifílicas también llamadas anfipáticas, superhidrofóbicas, superoleofóbicas, superanfifóbicas, superanfifílicas también llamadas superanfipáticas, o superficies con capacidad antioxidante y/o antimicrobiana, 5
- en el sector farmacéutico o biomédico el interés reside en superficies antimicrobianas, y
- en el sector energético el interés reside en superficies transparentes, autolimpiables y/o antireflejantes. 10

En la presente invención se utiliza una capa de fibras adhesivas para unir el sustrato inerte con partículas que presentan propiedades funcionales excepcionales y se procede a llevar a cabo un tratamiento térmico que mejora la adhesión de las partículas depositadas sobre dichas fibras manteniendo intactas las propiedades funcionales excepcionales de las partículas. 15

En el caso particular de la invención, cuando se utilizan sustratos plásticos o biopolímeros, se ha observado que, tras el tratamiento térmico, el sistema obtenido con el procedimiento de la presente invención es más transparente manteniendo inalteradas las propiedades intrínsecas de las partículas con propiedades funcionales excelentes que se depositan sobre un sustrato inerte. 20

Por tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de adhesión de partículas sobre un sustrato inerte (a partir de aquí “el procedimiento de la invención”) caracterizado por que comprende las siguientes etapas: 25

- a) depositar sobre un sustrato inerte unas fibras adhesivas mediante un procedimiento electro-hidrodinámico, aero-hidrodinámico o una combinación de ambos procedimientos; 30
- b) opcionalmente tratar térmicamente el depósito obtenido en (a) a una temperatura inferior a la temperatura de fusión o degradación de las fibras adhesivas durante un tiempo de entre 0,1 s y 1 h;
- c) distribuir homogéneamente sobre las fibras adhesivas obtenidas en la etapa (a) o (b) partículas de tamaño de entre 0,001 nm y 100  $\mu\text{m}$  mediante deposición; y 35

d) tratar térmicamente el depósito obtenido en (c) a una temperatura inferior a la temperatura de fusión o degradación de las fibras adhesivas durante un tiempo de entre 0,1 s y 1 h.

5 En la presente invención se entiende por “un sustrato inerte” como aquel sustrato plástico, metálico, cerámico o de cristal con poca o nula capacidad para adherir partículas.

10 En una realización preferida el sustrato será un plástico termoplástico, termoestable, elastómero o un biopolímero.

15 Preferiblemente, el sustrato inerte se selecciona de la lista que comprende poliolefinas, poliésteres, poliamidas, poliiimidias, policetonas, poliisocianatos, polisulfonas, plásticos estirénicos, resinas fenólicas, resinas amídicas, resinas ureicas, resinas de melamina, resinas de poliéster, resinas epoxídicas, policarbonatos, polivinilpirrolidonas, resinas epoxi, poliacrilatos, cauchos y gomas, poliuretanos, siliconas, aramidias, polibutadieno, poliiisoprenos, poliacrilonitrilos, polivinilideno de fluor (PVDF), poliacetato de vinilo (PVA), polialcohol de vinilo (PVOH), EVOH copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH), etilen-vinil-alcohol (EVO), policloruro de vinilo (PVC), cloruro de polivinilideno (PVDC) y una combinación de los mismos.

20

Preferiblemente, el sustrato es un biopolímero seleccionado de entre proteínas, polisacáridos, lípidos, poliésteres, y una combinación de los mismos.

25 Por el término “fibras adhesivas” se entiende en la presente invención como aquellas fibras que sirven de adhesivo entre las partículas y el sustrato inerte.

30 En el procedimiento de la presente invención, las fibras adhesivas de las etapa (a) están compuestas de cualquier plástico cuya temperatura de fusión sea típicamente inferior a la reblandecimiento del sustrato.

Preferiblemente, las fibras adhesivas de las etapa (a) están compuestas de

- policaprolactona;
  - poliamidas, copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH) y sus derivados;
  - o biopolímeros.
- 35

Preferiblemente, los biopolímeros se seleccionan de entre péptidos y proteínas naturales o sintéticas obtenido químicamente o por modificación genética de microorganismos o plantas y naturales; polisacáridos sintéticos obtenidos químicamente o por modificación genética de microorganismos o plantas; polipéptidos, 5 ácidos nucleicos y polímeros de ácido nucleico sintético obtenido químicamente o por modificación genética de microorganismos o plantas; poliésteres biodegradables tales como ácido poliláctico, ácido poliláctico-glicólico, ácido adípico y derivados de la misma, y polihidroxicanoatos, polihidroxiacrilato y sus copolímeros con valeratos; y materiales biomédicos, tales como hidroxiapatitas, del grupo de los polisacáridos 10 sintéticos y naturales (planta o animal) tales como celulosa y derivados; carragenanos y derivados; alginatos, dextrano, goma árabe y quitosano o cualquiera de sus derivados naturales y sintéticos; y proteínas de maíz (zeína); los derivados de gluten, como el gluten o sus fracciones de gliadina y glutenina; gelatina, caseína y proteínas de soja y derivados de los mismos; así como polipéptidos naturales o sintéticos 15 preferiblemente del tipo elastina obtenidos químicamente o por modificación genética de microorganismos o plantas y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, los biopolímeros son poliésteres biodegradables.

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención, además de 20 los polímeros descritos en el párrafo anterior, se añade durante la deposición de la etapa (a) al menos un aditivo que se selecciona entre plastificantes, emulsionantes, antifloculantes, surfactantes, mejoradores de procesamiento, antiestáticos, reticulantes, espumantes o cualquiera de sus combinaciones. Este aditivo también puede ser cualquier aditivo utilizado en la industria de los polímeros conocidos en el 25 estado de la técnica sin restricciones de tamaño, es decir, contemplando los nanoaditivos, y dichos aditivos pueden usarse para proporcionar mejores propiedades finales al producto final o para facilitar su procesamiento

En el procedimiento de la presente invención, las fibras adhesivas de la etapa (a) 30 tienen preferiblemente un diámetro menor de 5  $\mu\text{m}$ .

Como se ha dicho anteriormente, la etapa (a) del procedimiento de la invención se refiere a la deposición sobre un sustrato inerte unas fibras adhesivas. En una realización preferida, el depósito obtenido tras la etapa (a) tiene preferiblemente un 35 espesor de entre 10 nm a 100  $\mu\text{m}$ .

En la etapa (a) la deposición de las fibras adhesivas se lleva a cabo mediante un procedimiento electro-hidrodinámico, aero-hidrodinámico o una combinación de ambos. Los disolventes usados en estos procedimientos de deposición serán aquellos que disuelvan el polímero o sustancia adherente, tanto orgánicos como polares, incluyendo el agua, etanol, isopropanol, cloroformo, dimetilformamida, acetona, ácido acético, TFA, etc.

La etapa (a) del procedimiento de la invención se refiere a la deposición de unas fibras adhesivas sobre un sustrato inerte, ésta se lleva a cabo preferiblemente mediante un procedimiento electro-hidrodinámico de electroestirado.

El electroestirado es una de los métodos más usados para la fabricación de mallados de fibras micro- o nanométricas, con alta relación superficie a volumen. Esta técnica también permite obtener fibras con alta rugosidad en superficie y películas densas mediante post-tratamiento térmico y mecánico. El proceso de electroestirado consiste en aplicar un campo eléctrico sobre una gota de líquido, generalmente una solución de polímero. La fuerza eléctrica aplicada genera perturbaciones sobre la gota, formando una forma geométrica conocida técnicamente como "cono de Taylor". Cuando el campo eléctrico supera un valor crítico, se produce un chorro o jet de líquido que viaja hacia un colector con carga opuesta. A lo largo de la trayectoria del chorro, el disolvente es evaporado dando como resultado la formación de fibras ultrafinas.

En otra realización preferida de la etapa (a), el procedimiento se lleva a cabo mediante un procedimiento aero-hidrodinámico de mediante estirado por soplado.

El procedimiento de la invención además comprende una etapa (b) opcional de tratar térmicamente el depósito obtenido en (a) a una temperatura inferior a la temperatura de fusión o degradación de las fibras adhesivas durante un tiempo de entre 0,1 s y 1 h.

En una realización preferida, la etapa (b) no es opcional, por lo que el procedimiento de la invención está caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- a) depositar sobre un sustrato inerte unas fibras adhesivas mediante un procedimiento electro-hidrodinámico, aero-hidrodinámico o una combinación de ambos procedimientos;

b) tratar térmicamente el depósito obtenido en (a) a una temperatura inferior a la temperatura de fusión o degradación de las fibras adhesivas durante un tiempo de entre 0,1 s y 1 h;

5 c) distribuir homogéneamente sobre las fibras adhesivas obtenidas en la etapa (a) o (b) partículas de tamaño de entre 0,001 nm y 100  $\mu$ m mediante deposición; y

d) tratar térmicamente el depósito obtenido en (c) a una temperatura inferior a la temperatura de fusión o degradación de las fibras adhesivas durante un tiempo de entre 0,1 s y 1 h.

10 El tratamiento térmico de la etapa (d) se lleva a cabo preferentemente utilizando una prensa calefactora aunque este tratamiento no se limita exclusivamente a esta técnica, sino a cualquier técnica que pueda transmitir calor de forma controlada.

15 En otra realización preferida de la presente invención, la etapa (b) se lleva a cabo aplicando una presión de entre 0,1 bar y 100 bar, preferiblemente por debajo de 30 bar.

20 El procedimiento de la invención también comprende una etapa (c) de distribuir homogéneamente sobre las fibras adhesivas obtenidas en la etapa (a) o (b) partículas de tamaño de entre 0,001 nm y 100  $\mu$ m mediante deposición

25 Preferiblemente las partículas de la etapa (c) presentan propiedades funcionales excepcionales tales como propiedades hidrofóbicas, hidrofílicas, oleofóbicas, oleofílicas, anfifóbicas, anfifílicas también llamadas anfipáticas autolimpiables, antioxidantes, antimicrobianas, autocurables, absorbentes de luz UV, retardantes de llama o sirven como barrera a gases y vapores.

30 Una aplicación de gran interés del procedimiento de la presente patente es la fabricación de superficies hidrófobas. La hidrofobicidad se define como la propiedad que posee la superficie de algunos materiales de repeler el agua. Esta propiedad depende no solo de la composición química de la superficie, sino también de la rugosidad de la misma. El parámetro más comúnmente usado para medir la hidrofobicidad es el ángulo de contacto, definido como el ángulo que forma un líquido respecto de la superficie de un sustrato sólido. Cuando el ángulo de contacto es superior a 90° se dice que el material es hidrofóbico, mientras que cuando este parámetro es superior a los 150 °C se dice que el material es superhidrofóbico.

En una realización preferida del procedimiento de la presente invención, las partículas de la etapa (c) se seleccionan de entre nanocristales de celulosa, microfibras de celulosa, nanofibras de kenaf, nanofibras de keratina, nanoarcillas, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, nanoláminas de carbono, óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, nanosílice, nanodióxido de silicio, nanopartículas metálicas, nanodióxido de titanio con o sin modificación orgánica y una combinación de los mismos. Preferiblemente, las partículas se seleccionan de entre nanosílice, nanodióxido de silicio, nanodióxido de titanio con o sin modificación orgánica y una combinación de los mismos.

El dióxido de silicio se obtiene sin sentido limitativo principalmente mediante la extracción y purificación de cuarzo. Este producto es adecuado para muchos propósitos mientras que para otros es necesario el procesamiento químico para hacer un producto más puro o de otro modo más adecuado, por ejemplo, más reactivo o de grano fino.

La sílice pirogénica, a veces llamada sílice ahumada, es una forma muy fina de dióxido de silicio en forma de partículas coloidales. Se prepara quemando  $\text{SiCl}_4$  en una llama de hidrocarburos rica en oxígeno para producir un "humo" de  $\text{SiO}_2$ .

La sílice precipitada, conocida también como sílice amorfa o gel de sílice, se produce por la acidificación de soluciones de silicato sódico. El precipitado gelatinoso se lava primero y luego se deshidrata para producir sílice microporosa incolora.

Alternativamente, láminas finas de sílice crecen espontáneamente en obleas de silicio mediante oxidación térmica. Esta ruta da una capa muy superficial (aproximadamente 1 nm o 10 Å) de los llamados óxidos nativos. Se utilizan temperaturas más elevadas y ambientes alternativos para hacer crecer capas bien controladas de dióxido de silicio sobre el silicio, por ejemplo a temperaturas entre 600 °C y 1200 °C, utilizando la llamada oxidación seca o húmeda con  $\text{O}_2$ .

Muchas rutas al dióxido de silicio comienzan con ésteres de silicato, siendo el más conocido ortosilicato de tetraetilo (TEOS). Simplemente calentando TEOS a 680°C - 730 ° C se obtiene el dióxido. Al ser altamente estable, el dióxido de silicio surge de

muchos métodos. Conceptualmente simple, pero de poco valor práctico, la combustión de silano da dióxido de silicio. Esta reacción es análoga a la combustión del metano.

5 En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención, las partículas de la etapa (c) se seleccionan de entre politetrafluoroetileno (PTFE) y poliestireno

Otra realización preferida del procedimiento de la presente invención se refiere a cuando las partículas de la etapa (c) se seleccionan de entre hidroxiapatitas y fosfatos de sales orgánicas, opcionalmente modificadas preferiblemente con sales de amonio cuaternario y/o organosilanos.

10

Las partículas se pueden intercalar o modificar con modificadores para compatibilizarlas con otros materiales. Así se pueden modificar con sales de amonio cuaternario y organosilanos - preferiblemente sustancias permitidas para la aplicación, por ejemplo en el caso de la aplicación en envases, que estén permitidas para contacto alimentario (esto es que se encuentren recogidas en las listas de monómeros y otras sustancias de partida autorizadas por la legislación para usarse en la fabricación de materiales y objetos plásticos que vayan a entrar en contacto con alimentos tales como y sin sentido limitativo el bromuro de hexadeciltrimetilamonio, esterres de polietilenglicol con ácidos alifáticos monocarboxílicos (C6-C22) y sus sulfatos de amonio y sodio, ácido perfluorooctanoico y su sal de amonio, cloruro de N-metacrililoiloxietil-N,N-dimetil-N-carboximetilamonio, cloruro de bis(2-hidroxietyl)-2-hidroxiopropil-3-(dodeciloxi) metilamonio. También se podrán utilizar quitosano y sus derivados, y/o combinaciones de los anteriores. Más preferiblemente se usarán sales de amonio cuaternario tales como bromuro de hexadeciltrimetilamonio y organosilanos.

15

20

25

También se pueden modificar con partículas de sales de metales tales como plata, cobre, hierro, níquel, y otras partículas o nanopartículas con propiedades antimicrobianas y absorbedoras de oxígeno, óxidos metálicos como óxido de titanio y zinc, óxidos no metálicos como óxidos de silicio modificados químicamente y plásticos como fluoropolimeros (PTFA) o poliestireno y/o combinaciones de los anteriores.

30

La etapa (c) del procedimiento de la invención se lleva a cabo mediante cualquier técnica de deposición de las partículas, preferiblemente por mediante deposición electro-hidrodinámica, deposición aero-hidrodinámica o una combinación de ambas

35

técnicas. Alternativamente, la etapa (c) se lleva a cabo mediante electro sprayado, sprayado por soplado o por espolvoreado gravimétrico. La técnica de sprayado por soplado se selecciona aún más preferiblemente de entre la nebulización neumática, piezoeléctrica, o ultrasónica.

5

La última etapa del procedimiento de la invención, la etapa (d) se refiere al tratamiento térmico del depósito obtenido en la etapa (c) a una temperatura inferior a la temperatura de fusión o degradación de las fibras adhesivas utilizadas en la etapa (a) durante un tiempo de entre 0,1 s y 1 h. Preferiblemente, la etapa (d) se lleva a cabo aplicando una presión de entre 0,1 bar y 100 bar, más preferiblemente por debajo de 30 bar.

10

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención, la etapa (d) se lleva a cabo mediante una prensa calefactora, una calandra, una estufa o una lámpara de ultravioleta (UV) o infrarrojos (IR).

15

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

20

### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

25

Figura 1. Esquema del proceso de la presente invención.

Figura 2. Imágenes de la medición de ángulo de contacto de las películas de PET recubiertas con nanofibras de PLA.

30

Figura 3. Imágenes de la medición de ángulo de contacto de las películas de PET recubiertas con una capa de nanofibras de PLA y otra de nanopartículas organomodificadas de SiO<sub>2</sub>.

Figura 4. Imágenes de la medición de ángulo de contacto de las películas de PE recubiertas con una capa de nanofibras de PCL y otra de nanopartículas organomodificadas de SiO<sub>2</sub>.

5 Figura 5. Imágenes de la medición de ángulo de contacto de las películas de PE recubiertas con una capa de nanofibras de PCL y otra de micropartículas de PTFE.

Figura 6. Imágenes de la medición de ángulo de contacto a agua (izquierda) y aceite de oliva (derecha) de las películas de PE recubiertas con una capa de nanofibras de PCL y otra de micropartículas de PTFE.

10

Fig. 7. Imágenes del ángulo de contacto de agua en las superficies de PET/PLA-NF/SiO<sub>2</sub> NPs y PET/PLA+TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> NPs antes (columna izquierda) y después (columna derecha) del tratamiento térmico a 150 °C durante 3 s.

15

Fig. 8. Imágenes de películas de PET: (A) PET sin film; (B) PET/PLA procesado a 50 °C durante 3 s; (C) PET/PLA procesado a 50 °C durante 60 s; (D) PET/PLA procesado a 60 °C durante 3 s; (E) PET/PLA procesado a 60 °C durante 60 s y (F) PET/PLA procesado a 70 °C durante 3 s.

20

## EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

25

En la Figura 1 se muestra el esquema del procedimiento de la invención.

**Ejemplo 1.** Deposición de nanofibras de ácido poliláctico (PLA) obtenidas mediante electroestirado sobre Tereftalato de polietileno (PET).

30

Se preparó una solución de PLA al 15 % en peso en una mezcla de dimetilformamida (DMF) y acetona (1:1). Dicha mezcla se electroestiró sobre una lámina de PET usando las siguientes condiciones:

- voltaje eléctrico: 17 kV,
  - caudal de inyección: 1 mL/h
  - y distancia al colector: 15 cm.
- 35

Las láminas recubiertas con las nanofibras se colocaron entre dos platos a 50 °C durante 3 s para promover la adhesión entre láminas.

5 Las películas de PET recubiertas con nanofibras de PLA mostraron ángulos de contacto de alrededor de 120°, característicos de superficies hidrofóbicas (Ver Figura 2). Se observa que la morfología porosa generada durante el electroestirado favorece la hidrofobicidad.

10 **Ejemplo 2.** Deposición de nanopartículas de óxido de silicio modificado (HDK H18 de Wacker) sobre el depósito obtenido en el ejemplo 1.

Se fabricaron películas de PET recubiertas con nanofibras de PLA, empleando el procedimiento indicado en el Ejemplo 1. Sobre estas muestras se depositó una  
15 suspensión de nanopartículas de óxido de silicio organomodificadas (HDK H18 de Wacker) (1 % p/v en DMF) usando las siguientes condiciones:

- voltaje eléctrico: 10 kV,
- caudal de inyección: 0.3 mL/h y
- distancia al colector: 15 cm.

20

Las películas de PET recubiertas mostraron ángulos de contacto de alrededor de 130°, característicos de superficies hidrofóbicas (ver Figura 3). Se observa que la adición de la capa de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> organomodificadas sobre la capa polimérica mejora las propiedades hidrofóbicas de la superficie.

25

**Ejemplo 3.** Deposición de nanofibras de policaprolactona (PCL) obtenidas mediante electroestirado sobre polietileno (PE).

Se fabricaron películas de PE recubiertas con nanofibras de PCL, empleando el  
30 procedimiento indicado en el Ejemplo 1.

**Ejemplo 4.** Deposición de nanopartículas de óxido de silicio organomodificado sobre el depósito obtenido en el ejemplo 3 y posterior tratamiento térmico.

Sobre estas muestras se depositó una suspensión de nanopartículas de óxido de silicio organomodificado (HDK H18 de Wacker) (1 % p/v en butanol) usando las siguientes condiciones:

- voltaje eléctrico: 10 kV,
- 5 • caudal de inyección: 1 mL/h y
- distancia al colector: 15 cm.

Seguidamente se le realizó un tratamiento térmico a 50°C durante 3 minutos. Las películas de PE recubiertas mostraron ángulos de contacto de alrededor de 160°, característicos de superficies superhidrofóbicas (Ver Figura 4). Se observa que la adición de la capa de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> organomodificadas (HDK H18 de Wacker) sobre la capa polimérica mejora las propiedades hidrofóbicas de la superficie.

**Ejemplo 5.** Deposición de polvo de politetrafluoroetileno (PTFE) micronizado sobre el depósito obtenido en el ejemplo 4 y posterior tratamiento térmico.

Se fabricaron películas de PE recubiertas con nanofibras de PCL, empleando el procedimiento indicado en el Ejemplo 1.

20 Sobre estas muestras se depositó un polvo de PTFE micronizado seguido de un tratamiento térmico a 50 °C durante 3 minutos. Las películas de PE recubiertas mostraron ángulos de contacto por encima de 160 °, característicos de superficies superhidrofóbicas (Ver Figura 5). Se observa que la adición de la capa de micropartículas de PTFE sobre la capa polimérica mejora las propiedades hidrofóbicas de la superficie.

**Ejemplo 6.** Deposición de nanofibras de policaprolactona (PCL) obtenidas mediante electroestirado sobre polietileno (PE) y posterior tratamiento térmico.

30 Se fabricaron películas de PE recubiertas con nanofibras de PCL, empleando el procedimiento indicado en el Ejemplo 1.

A continuación se aplicó un pre-tratamiento térmico a 50 °C durante 1 minuto con el objetivo de generar una película plana y favorecer el carácter oleofóbico de la película.

35

**Ejemplo 7.** Deposición de polvo de PTFE micronizado sobre el depósito obtenido en el ejemplo 6 y posterior tratamiento térmico.

5 Sobre estas muestras se depositó un polvo de PTFE micronizado seguido de un tratamiento térmico a 50 °C durante 3 minutos.

10 Las películas de PE recubiertas mostraron ángulos de contacto de agua cercanos a 160°, característicos de superficies superhidrofóbicas y ángulos de contacto de aceites cercanos a los 70° (Ver Figura 6), característicos de las hidrofóbicas. Esta metodología permite generar de acuerdo a lo descrito películas anfifóbicas o anfifílicas, también llamadas anfipáticas.

**Ejemplo 8.** Deposición de nanopartículas de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> sobre el depósito obtenido en el ejemplo 1 y posterior tratamiento térmico..

15 Se fabricaron dos láminas de PET recubiertas de PLA según el ejemplo 1. Se depositaron nanopartículas de SiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, respectivamente. A estas láminas se le dio un post-tratamiento térmico a una temperatura de 150 °C durante 3 s con el objetivo de transformar la morfología de nanofibras de PLA en una película plana con pocas propiedades hidrofóbicas. En la figura 7 (columna derecha) se observa como el ángulo de contacto cae drásticamente tras el tratamiento a alta temperatura.

20 En la Tabla 1 se muestra el efecto de la temperatura y el tiempo en el ángulo de contacto final. Se observa como el tratamiento térmico mejora la adhesión de la nanopartículas manteniendo intactas algunas propiedades como por ejemplo la hidrofobicidad.

25 Tabla 1. Efecto de la temperatura y el tiempo en el ángulo de contacto de una gota de agua.

30

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo (s)	Angulo de contacto (°)
A	50	3	122
B		60	90
C	60	3	134
D		60	114

E	70	3	133
F		60	nd

Otras propiedades de la película que se mantiene intacta es la transparencia En la figura 8 se muestran distintas películas tratadas según las distintas condiciones definidas en la Tabla 1 cubriendo una letra impresa sobre un papel. A simple vista se observa cómo afectan las distintas condiciones de post-tratamiento a la transparencia de la película.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de adhesión de partículas sobre un sustrato inerte caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- 5 a) depositar sobre un sustrato inerte unas fibras adhesivas mediante un procedimiento electro-hidrodinámico, aero-hidrodinámico o una combinación de ambos procedimientos;
- b) opcionalmente tratar térmicamente el depósito obtenido en (a) a una temperatura inferior a la temperatura de fusión o degradación de las fibras adhesivas durante un tiempo de entre 0,1 s y 1 h;
- 10 c) distribuir homogéneamente sobre las fibras adhesivas obtenidas en la etapa (a) o (b) partículas de tamaño de entre 0,001 nm y 100 µm mediante deposición; y
- d) tratar térmicamente el depósito obtenido en (c) a una temperatura inferior a la temperatura de fusión o degradación de las fibras adhesivas durante un tiempo de
- 15 entre 0,1 s y 1 h.

2. El procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- 20 a) depositar sobre un sustrato inerte unas fibras adhesivas mediante un procedimiento electro-hidrodinámico, aero-hidrodinámico o una combinación de ambos procedimientos;
- b) tratar térmicamente el depósito obtenido en (a) a una temperatura inferior a la temperatura de fusión o degradación de las fibras adhesivas durante un tiempo de entre 0,1 s y 1 h;
- 25 c) distribuir homogéneamente sobre las fibras adhesivas obtenidas en la etapa (a) o (b) partículas de tamaño de entre 0,001 nm y 100 µm mediante deposición; y
- d) tratar térmicamente el depósito obtenido en (c) a una temperatura inferior a la temperatura de fusión o degradación de las fibras adhesivas utilizadas en la etapa
- (a) durante un tiempo de entre 0,1 s y 1 h.

30

3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que el sustrato inerte es un sustrato plástico termoplástico, termoestable, elastómero o un biopolímero.

35

4. El procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que el sustrato inerte se selecciona de la lista que comprende poliolefinas, poliésteres, poliamidas,

poliimididas, policetonas, poliisocianatos, polisulfonas, plásticos estirénicos, resinas fenólicas, resinas amídicas, resinas ureicas, resinas de melamina, resinas de poliéster, resinas epoxídicas, policarbonatos, polivinilpirrolidonas, resinas epoxi, poliacrilatos, cauchos y gomas, poliuretanos, siliconas, aramidas, polibutadieno, poliisoprenos, 5 poliacrilonitrilos, polivinilideno de fluor, poliacetato de vinilo, polialcohol de vinilo, copolimero de etileno y alcohol víllico, etilen-vinil-alcohol, policloruro de vinilo, cloruro de polivinilideno y una combinación de los mismos.

10 5. El procedimiento según la reivindicación 3, donde el sustrato es un biopolímero seleccionado de entre proteínas, polisacáridos, lípidos, poliésteres y una combinación de los mismos.

6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que las fibras adhesivas de las etapa (a) están compuestas de

- 15
- policaprolactona;
  - poliamidas, copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH) y sus derivados;
  - o biopolímeros.

20 7. El procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que los biopolímeros se seleccionan de entre péptidos y proteínas naturales o sintéticas obtenido químicamente o por modificación genética de microorganismos o plantas y naturales; polisacáridos sintéticos obtenidos químicamente o por modificación genética de microorganismos o plantas; polipéptidos, ácidos nucleicos y polímeros de ácido nucleico sintético obtenido químicamente o por modificación genética de 25 microorganismos o plantas; poliésteres biodegradables tales como ácido poliláctico, ácido poliláctico-glicólico, ácido adípico y derivados de la misma, y polihidroxicanoatos, polihidroxi butirato y sus copolímeros con valeratos; y materiales biomédicos, tales como hidroxapatitas, del grupo de los polisacáridos sintéticos y naturales (planta o animal) tales como celulosa y derivados; carragenanos y derivados; 30 alginatos, dextrano, goma árabe y quitosano o cualquiera de sus derivados naturales y sintéticos; y proteínas de maíz (zeína); los derivados de gluten, como el gluten o sus fracciones de gliadina y glutenina; gelatina, caseína y proteínas de soja y derivados de los mismos; así como polipéptidos naturales o sintéticos preferiblemente del tipo elastina obtenidos químicamente o por modificación genética de microorganismos o 35 plantas y mezclas de los mismos.

8. El procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que los biopolímeros son poliésteres biodegradables
- 5 9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que las fibras adhesivas de la etapa (a) tienen un diámetro menor de 5  $\mu\text{m}$ .
10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el depósito obtenido tras la etapa (a) tiene un espesor de entre 10 nm a 100  $\mu\text{m}$ .
- 10 11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que la etapa (a) se lleva a cabo mediante el procedimiento electro-hidrodinámico de electroestirado.
- 15 12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que la etapa (a) se lleva a cabo mediante el procedimiento aero-hidrodinámico de estirado por soplado.
- 20 13. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que la etapa (b) se lleva a cabo aplicando una presión de entre 0,1 bar y 100 bar.
14. El procedimiento según la reivindicación 13, donde la etapa (b) se lleva a cabo aplicando una presión por debajo de 30 bar.
- 25 15. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que las partículas de la etapa (c) tiene propiedades hidrofóbicas, hidrofílicas, oleofóbicas, oleofílicas, anfifóbicas, anfifílicas o anfipáticas, autolimpiables, antioxidantes, antimicrobianas, autocurables, absorbentes de luz UV, retardantes de llama o sirven como barrera a gases y vapores.
- 30 16. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por que las partículas de la etapa (c) se seleccionan de entre nanocristales de celulosa, microfibras de celulosa, nanofibras de kenaf, nanofibras de queratina, nanoarcillas, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, nanoláminas de carbono, óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, nanosílice, nanodióxido de silicio,
- 35 nanopartículas metálicas, nanodióxido de titanio con o sin modificación orgánica y una combinación de los mismos.

Figura 1

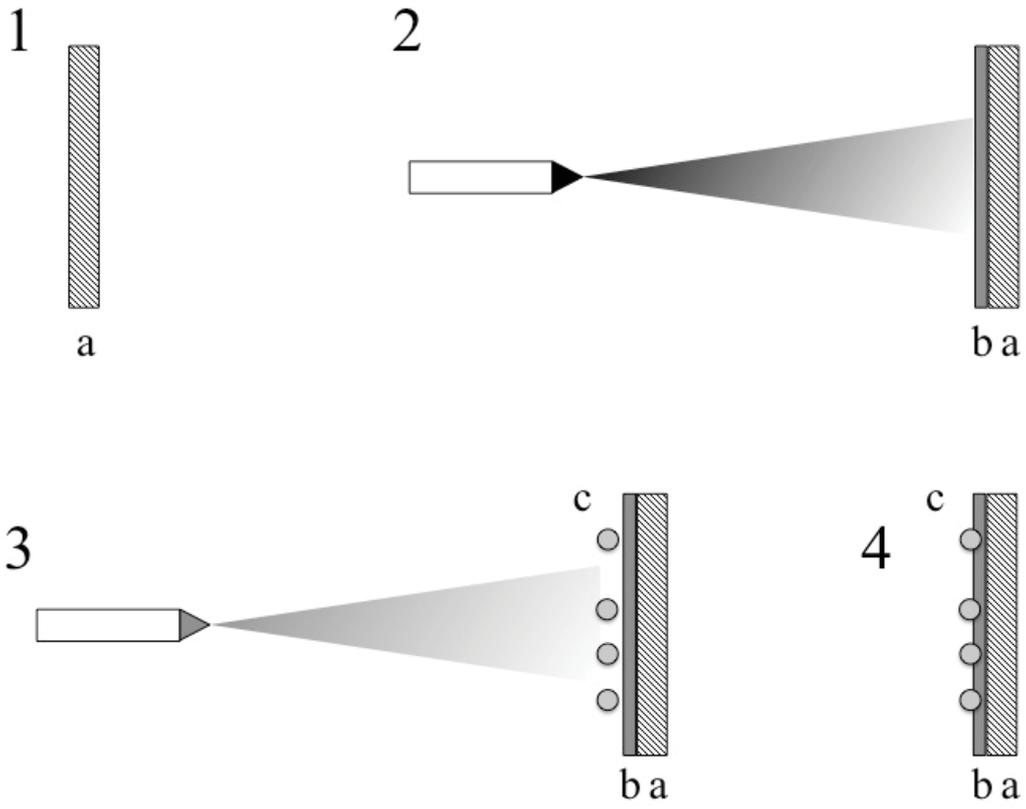


Figura 2



Figura 3

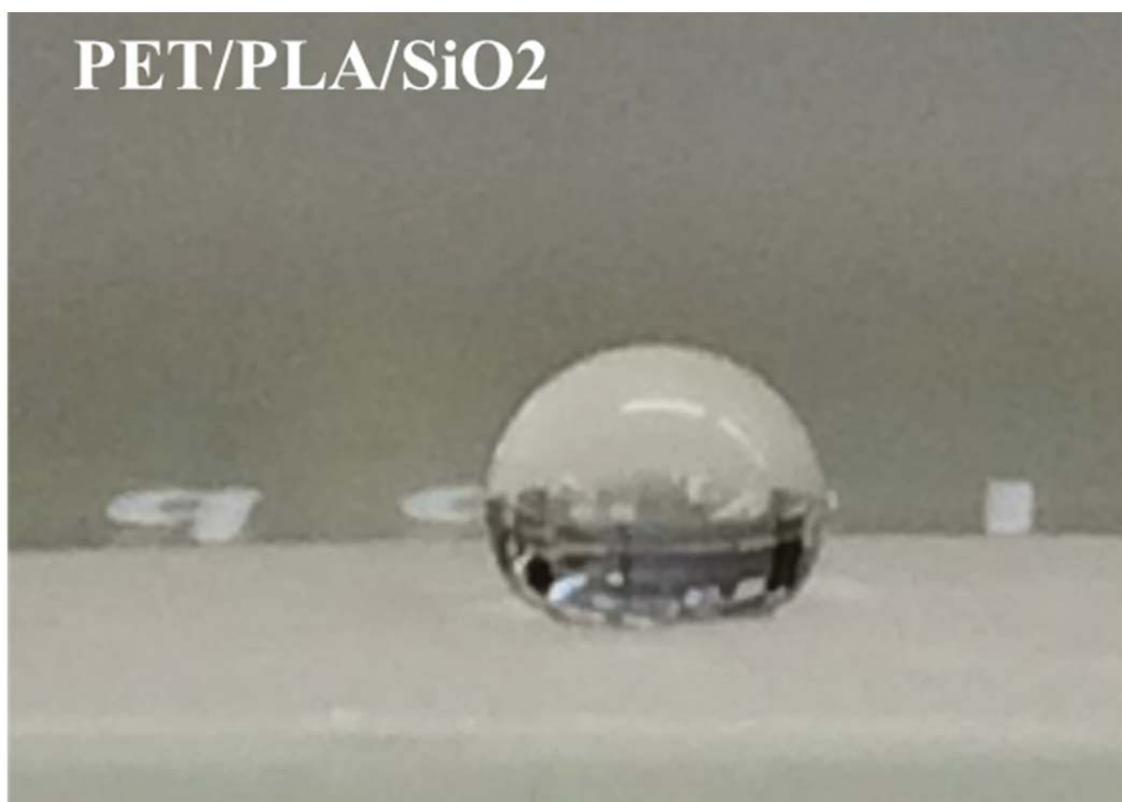


Figura 4

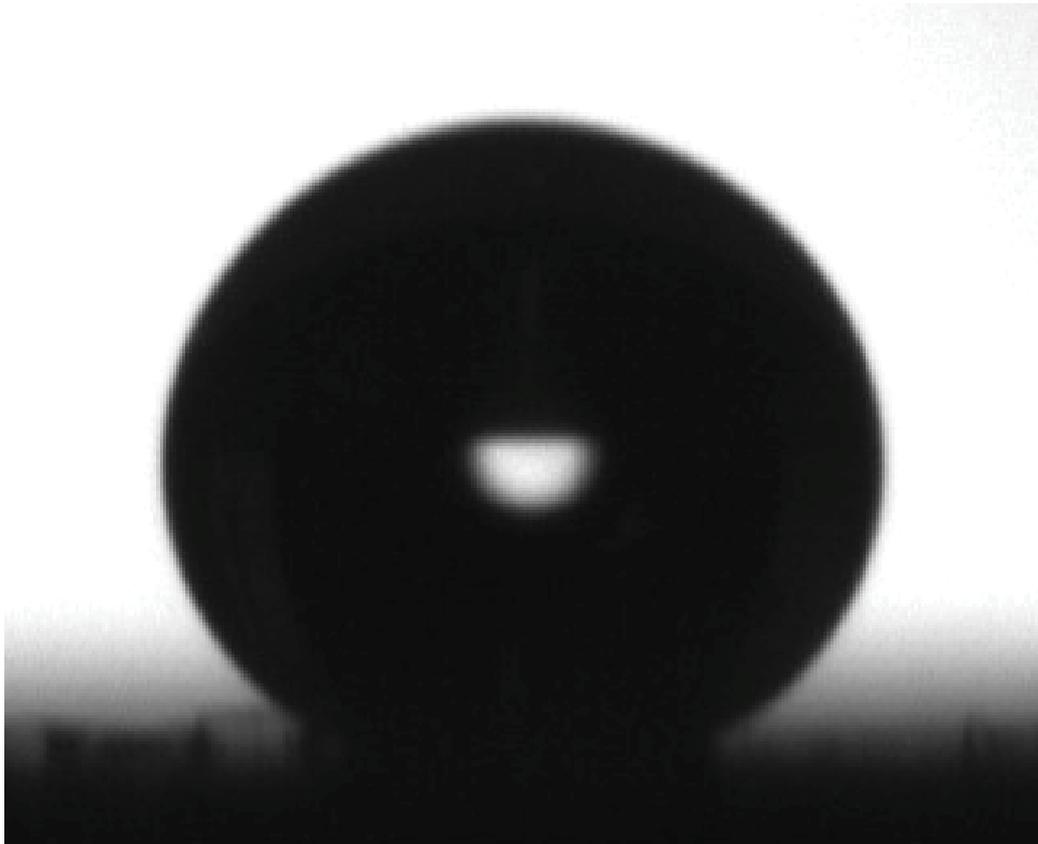


Figura 5

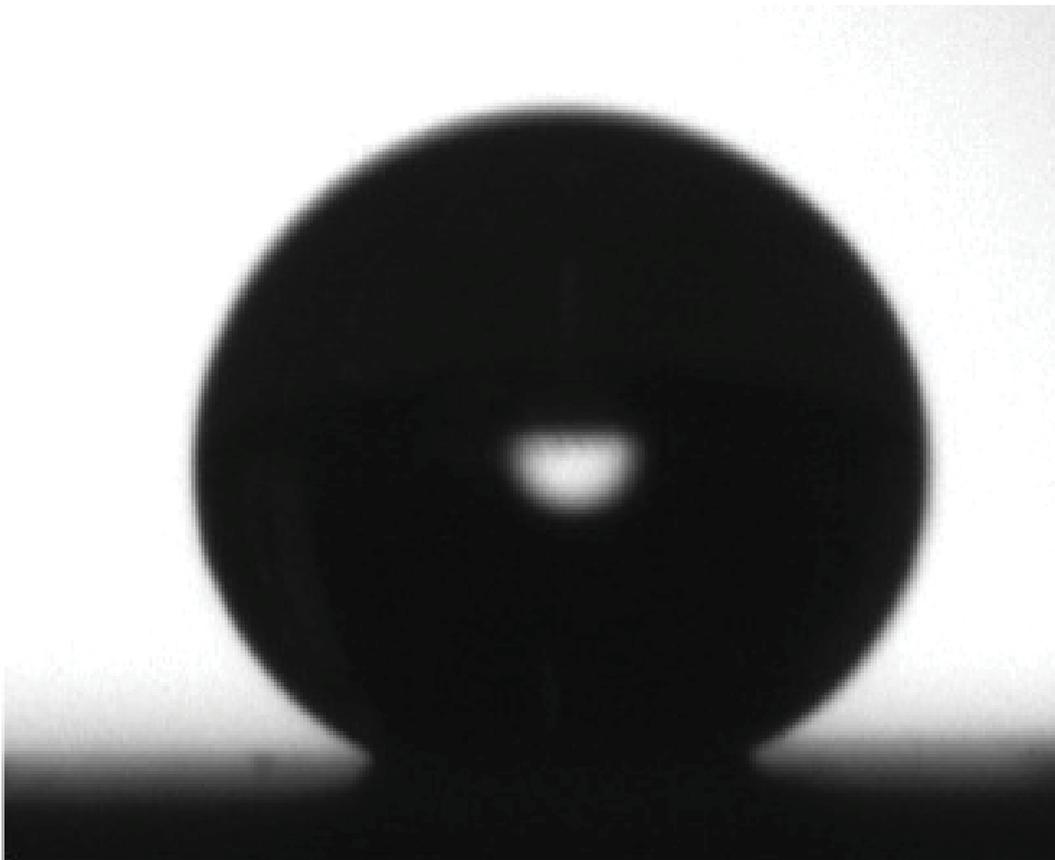


Figura 6

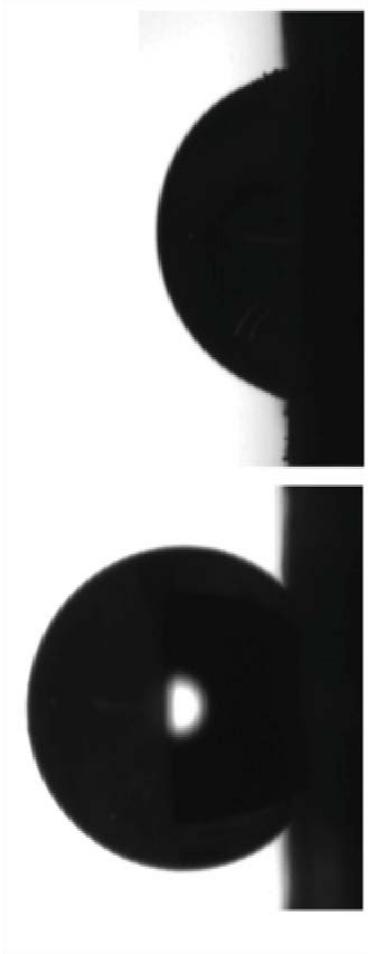


Figura 7

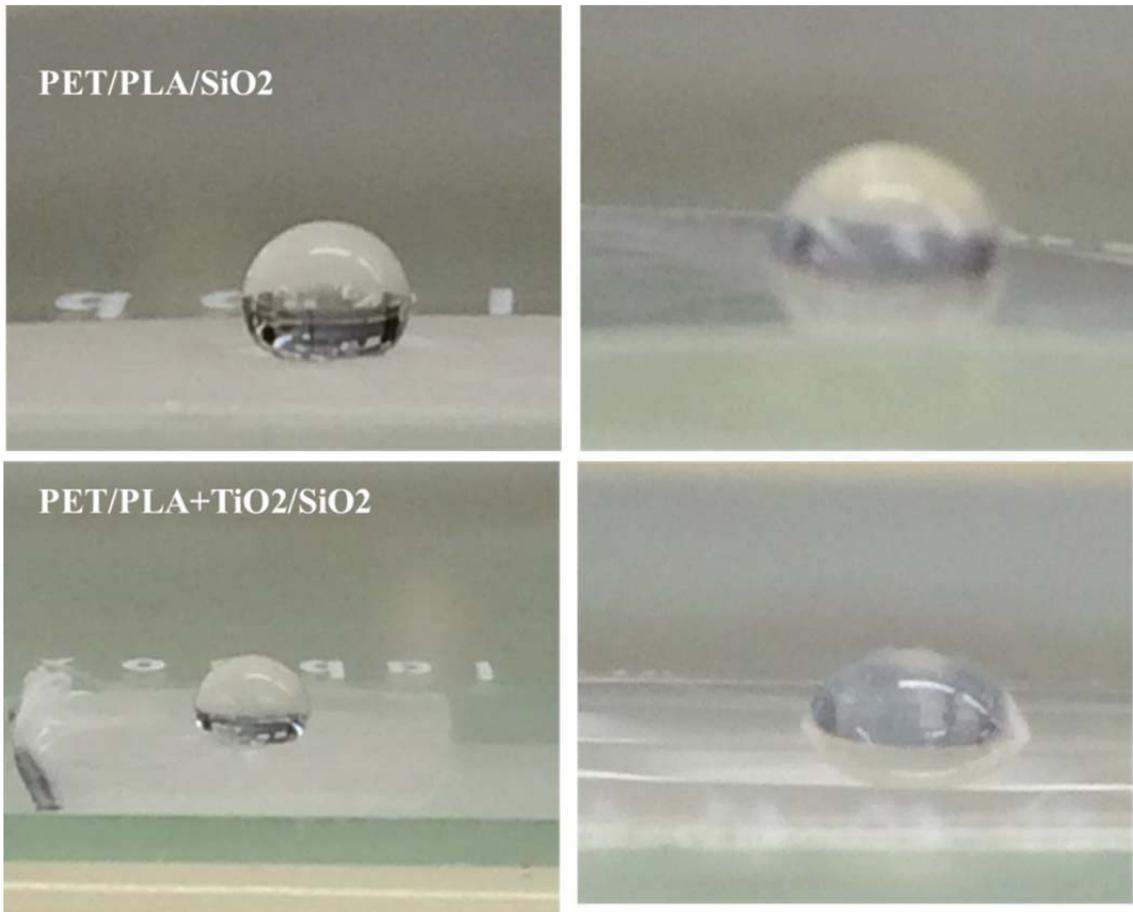
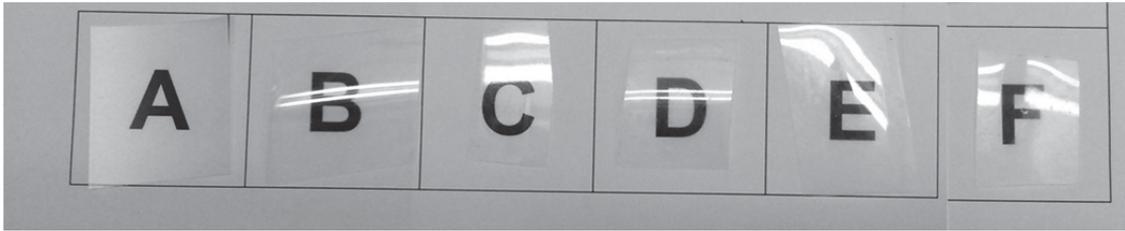


Figura 8





②① N.º solicitud: 201730327

②② Fecha de presentación de la solicitud: 13.03.2017

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	WO 2010028017 A2 (UNIV DREXEL et al.) 11/03/2010, Páginas 2,7, 9, 10,12; ejemplo.	1-25
X	HONGYANG MA et al. Nanofibrous Microfiltration Membrane Based on Cellulose Nanowhiskers. Biomacromolecules, 2012, vol. 13, N° 1, páginas 180-186. Ver resumen y sección experimental: preparación de membranas.	1-25
X	MUKESH KUMAR SINHA et al. Development of Ultraviolet (UV) Radiation Protective Fabric Using Combined Electrospinning and Electro spraying Technique. Journal of the Institution of Engineers (India): Series E, 2017 (en línea 03/03/2017), vol. 98, N° 1, páginas 17-24. Ver resumen y parte experimental.	1-25
A	MELTEM YANILMAZ et al. Fabrication and Characterization of SiO <sub>2</sub> /PVDF Composite Nanofiber-Coated PP Nonwoven Separators for Lithium-Ion Batteries. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2013, vol. 51, N° 23, páginas 1719-1726. Ver resumen y parte experimental.	1-25
A	J.L. CASTRO-MAYORGA. The Impact Of Zinc Oxide Particle in Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) Films for Food Packaging And Food Contact Surfaces Applications. Food and Bioproducts Processing, 2017 (en línea 24/10/2016), vol. 101, páginas 32-44. Ver apartado 2.3.: Preparación de films activos de PHBV.	1-25

#### 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  
28.08.2018

Examinador  
M. C. Bautista Sanz

Página  
1/4

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**B32B27/12** (2006.01)  
**B32B27/08** (2006.01)  
**B32B27/02** (2006.01)  
**B32B37/00** (2006.01)  
**B82Y30/00** (2011.01)  
**B82Y40/00** (2011.01)  
**C08K7/02** (2006.01)  
**C08K13/04** (2006.01)  
**C08K3/36** (2006.01)  
**C08K3/22** (2006.01)  
**C08K3/08** (2006.01)  
**D04H1/728** (2012.01)  
**B05D1/06** (2006.01)  
**B05D7/04** (2006.01)

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

B32B, B82Y, C08K, D04H, B05D

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, Bases de datos de patentes de texto completo, NPL, XPESP, INSPEC, COMPDX

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.08.2018

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 2, 5, 12-14, 18, 19, 22	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1, 3, 4, 6-11, 15-17, 20, 21, 23-25	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-25	<b>NO</b>

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	WO 2010028017 A2 (UNIV DREXEL et al.)	11.03.2010
D02	HONGYANG MA et al. Nanofibrous Microfiltration Membrane Based on Cellulose Nanowhiskers. Biomacromolecules, 2012, vol. 13, Nº 1, páginas 180-186.	2012
D03	MUKESH KUMAR SINHA et al. Development of Ultraviolet (UV) Radiation Protective Fabric Using Combined Electrospinning and Electro spraying Technique. Journal of the Institution of Engineers (India): Series E, 2017 (en línea 03/03/2017), vol. 98, Nº 1, páginas 17-24.	03.03.2017

**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 documento D01 divulga un procedimiento de adhesión de nanopartículas sobre un sustrato inerte caracterizado por comprender las siguientes etapas: -deposición mediante electroestirado de fibras adhesivas sobre el sustrato; -distribución homogénea de nanopartículas de tamaños comprendidos entre 2 nanómetros y 1 micrómetro sobre las fibras obtenidas en la etapa anterior mediante electroesprayado; -secado. El ejemplo muestra este procedimiento con un sustrato de polipropileno, nanofibras adhesivas de poliamida y nanopartículas de titanio (10 - 5 nm). El documento también divulga la posibilidad de adhesión de otras nanopartículas tales como sílice, magnesita, óxidos de hierro, etc. (página 7: párrafos 1 y 2). El sustrato inerte puede ser de otros materiales tales como polietileno, poliuretano, poliésteres, poliácridatos, poliamidas, polialcohol vinílico, etc. (página 9). Las fibras adhesivas, que se depositan sobre el sustrato inerte mediante electroestirado, tienen tamaños comprendidos entre 100 nanómetros y 2 micrómetros y pueden ser también de otros polímeros o biopolímeros tales como policaprolactona, quitosano, colágeno, ADN, proteínas, poliláctico o fibrinógeno, entre otros, o sus combinaciones (páginas 10 y 12). Las nanopartículas de óxidos metálicos confieren al material final propiedades antibacterianas, fotocatalíticas y antivirales al material final (página 2).

El documento D02 divulga un procedimiento de adhesión de partículas (nanowhiskers de celulosa) sobre un sustrato inerte consistente en las siguientes etapas: (a) depositar fibras de poliácridonitrilo (PAN) de 150 nm sobre un sustrato inerte de polietilentereftalato mediante electroestirado, (b) distribuir gradualmente nanowhiskers de celulosa mediante deposición de una suspensión acuosa de los nanowhiskers que difunde en el sustrato recubierto con las fibras por gravedad y (c) tratamiento térmico del sustrato finalmente recubierto con fibras PAN y nanowhiskers de celulosa a 100°C durante 10 minutos. El material, con propiedades antibacterianas, tiene aplicación como membrana de microfiltración. Ver resumen y sección experimental: preparación de membranas.

El documento de D03 muestra un procedimiento de adhesión de nanopartículas de dióxido de titanio mediante electroesprayado sobre un sustrato de polipropileno, sobre el que previamente se ha depositado una web de nanofibras de difluoruro de polivinilideno (diámetro medio: 1,1 micras) mediante electroestirado (electrohilado). El material obtenido tiene propiedades de protección frente a la radiación ultravioleta. Ver resumen y parte experimental.

En consecuencia, las reivindicaciones 1, 3, 4, 6-11, 15-17, 20, 21 y 23-25 carecen de novedad a la vista de lo divulgado en los documentos D01 a D03 considerados independientemente (art. 6.1. Ley 11/1986).

En relación a las reivindicaciones dependientes 2, 5, 12-14, 18, 19 y 22, si bien no han sido divulgadas en los documentos D01 a D03 y por lo tanto son nuevas, no así con actividad inventiva por los siguientes motivos: estas reivindicaciones no contienen características técnicas que en combinación con las reivindicaciones de las que dependen puedan cumplir con el requisito de actividad inventiva, dado que se trata de opciones del procedimiento o alternativas relativas a la constitución de sustratos, fibras y partículas, que en ausencia en descripción de ejemplos que muestren un efecto técnico mejorado en relación a los procedimientos ya conocidos en el estado de la técnica, constituyen alternativas que un experto en la materia seleccionaría para realizar un procedimiento de adhesión de partículas funcionales a sustratos inertes. Por lo tanto, las reivindicaciones 2, 5, 12-14, 18, 19 y 22 no cumplen con el requisito de actividad inventiva (art. 8.1. Ley 11/1986).

En consecuencia, la invención tal y como se define en las reivindicaciones 1 a 25 no cumple con los requisitos de patentabilidad establecidos en el artículo 4.1 de la Ley 11/1986 de Patentes.