(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 688 345**

(51) Int. CI.:

| | | | |
|---|---|---|---|
| ***D06M 11/42*** | (2006.01) | ***C22C 5/02*** | (2006.01) |
| ***D06M 11/44*** | (2006.01) | ***D06M 23/08*** | (2006.01) |
| ***D06M 11/46*** | (2006.01) | | |
| ***D06M 11/49*** | (2006.01) | | |
| ***D06M 11/79*** | (2006.01) | | |
| ***D06M 16/00*** | (2006.01) | | |
| ***B22F 1/00*** | (2006.01) | | |
| ***B82Y 30/00*** | (2011.01) | | |
| ***B22F 7/04*** | (2006.01) | | |
| ***C22C 5/06*** | (2006.01) | | |

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.03.2012 PCT/IB2012/000788**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **27.09.2012 WO12127326**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2012 E 12726170 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 2686475**

(54) Título: **Incrustación de nanopartículas en polímeros termoplásticos**

(30) Prioridad:

**18.03.2011 US 201161454252 P**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**02.11.2018**

(73) Titular/es:

**UNIVERSITY OF LIMERICK (33.3%)**
**Limerick**
**County Limerick, IE;**
**WROCLAW MEDICAL UNIVERSITY (33.3%) y**
**WROCLAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY (33.3%)**

(72) Inventor/es:

**TOFAIL, SYED;**
**ZEGLINSKI, JACEK;**
**CRONIN, PATRICK;**
**PODBIELSKA, HALINA;**
**DWORNICZEK, EWA;**
**TIERNAN, PETER;**
**FRANICZEK, ROMAN;**
**BUZALEWICZ, IGOR y**
**WAWRZYNSKA, MAGDALENA**

(74) Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

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

Incrustación de nanopartículas en polímeros termoplásticos

**Campo técnico**

La presente invención se refiere en general a materiales textiles incrustados con nanopartículas. En particular, la invención se refiere a materiales poliméricos que tienen nanopartículas microbicidas incrustadas dentro de una única capa superficial de los mismos.

**Antecedentes de la invención**

La esterilización de materiales textiles se realiza normalmente por los consumidores y proveedores de servicios (por ejemplo, hospitales, residencias de ancianos y hoteles) usando un procedimiento de colada inmersivo acuoso convencional o métodos de limpieza en seco. La colada convencional requiere cantidades relativamente grandes de agua, y los artículos se someten a decoloración y deterioro después de lavados repetidos. Los procedimientos de limpieza en seco se basan en disoluciones no acuosas para limpieza. Sin embargo, las grandes cantidades de disolventes y la necesidad de operaciones dedicadas de limpieza en seco hacen que esta forma de limpieza sea inconveniente y costosa. Además, aunque los procedimientos de limpieza convencionales y en seco pueden ser eficaces para eliminar suciedad corporal, mugre y/o manchas, no esterilizan eficazmente los materiales textiles o artículos de tejido, lo que supone un problema de salud pública en hoteles, hostales, y particularmente en hospitales, clínicas y residencias de ancianos, donde visitantes e internos son menos inmunes a microbios infecciosos.

Avances recientes en la tecnología de materiales textiles han producido materiales textiles que tienen agentes microbicidas incorporados en o sobre la superficie del material textil o artículo de tejido. Por ejemplo, pueden usarse compuestos inorgánicos a base de metal tales como plata (Ag), óxido de zinc (ZnO) o dióxido de titanio ($TiO_2$) como agentes microbicidas y se han adaptado para incorporación sobre o en una variedad de diferentes sustratos y superficies. Tales compuestos inorgánicos se han incorporado dentro de fibras sintéticas hiladas por fusión con el fin de proporcionar artículos de tejido con características antimicrobianas. Este método incorpora estos compuestos antimicrobianos en la totalidad de las fibras hiladas por fusión. Según se inicia el ataque microbiano y continúa mayormente sobre la región superficial y subsuperficial de materiales textiles, la incorporación a granel de compuestos antimicrobianos usando, por ejemplo, hilado por fusión es un método ineficaz puesto que rara vez mantiene el agente antimicrobiano en la superficie.

Un contacto con superficies sólidas proporciona a los microbios un ambiente favorable para crecer y propagarse. Un método que destruye los microbios en contacto creará una superficie microbicida eficaz. Se han realizado intentos para aplicar tales agentes microbicidas a base de metal sobre las superficies de tejidos, con poco éxito desde el punto de vista de la durabilidad. Por ejemplo, se han usado métodos de pulverización y técnicas de recubrimiento por inmersión para aplicar compuestos inorgánicos a fibras antes o después de ligar o tejer. Sin embargo, tales técnicas no son resistentes al lavado, lo que no sólo da como resultado una pérdida de propiedades antimicrobianas después de unos pocos lavados, sino también un aumento de la contaminación ambiental debido a la elución de agentes microbicidas sueltos en el efluente. Además, las malas características de adhesión de tales compuestos a base de metal a artículos de tejido u otros materiales textiles pueden suponer un riesgo sanitario grave para los individuos que llevan o están en contacto directo con tales artículos.

La principal dificultad en la incorporación superficial de agentes microbicidas en materiales textiles se encuentra en la adhesión y unión de estos agentes a la superficie de los materiales textiles. Las fibras de material textil están hechas o bien de polímeros naturales o sintéticos o bien de una combinación de estos dos.

Se conoce en la técnica que algunos de los polímeros naturales y sintéticos usados en materiales textiles son de naturaleza termoplástica, es decir, se deforman al calentarse.

Aunque se han usado técnicas para mejorar la adhesión de estos compuestos inorgánicos a la superficie de materiales textiles, por ejemplo, mediante funcionalización química de la superficie del material textil con moléculas orgánicas, o mediante modificación de una superficie de polímero mediante medios físicos (por ejemplo, tratamientos con plasma a baja temperatura y alta presión) todavía experimenta una mala durabilidad debido al problema asociado con la unión de agentes microbicidas inorgánicos a superficies de materiales textiles. Por tanto, tales técnicas son inadecuadas en aplicaciones de material textil industriales debido al nivel de coste y contaminación ambiental.

Varios agentes microbicidas a base de metal deben acciones antimicrobianas debido a interacciones superficiales con microbios o bien directamente a través de penetración o bien indirectamente a través de la generación de especies antimicrobianas tales como oxígeno naciente, ion hidroxilo peroxilo producido como resultado de actividad fotocatalítica.

En muchos casos, estos agentes microbicidas a base de metal son nanopartículas, es decir, al menos una

dimensión de estas nanopartículas (altura, ancho o longitud) es menor de 100 nm ($10^{-7}$ m).

Se conoce en la técnica que tal dimensión más pequeña aumenta enormemente el área superficial en nanopartículas. También se conoce que las nanopartículas poseen estructuras cristalinas extraordinarias y de otro modo imposibles, morfología y propiedades fisicoquímicas tales como propiedades fotocatalíticas, fotoluminiscencia, alto límite de fluencia, conducción electrónica superior, superhidrofobicidad etc. Las nanopartículas, debido a su enorme área superficial, también pueden poseer actividad y energía superficial muy alta, que a menudo los fuerza a formar agrupaciones o agregados. Aunque el área superficial eficaz se reduce si las nanopartículas se agregan o se agrupan, todavía puede ser mucho mayor que la disponible, por ejemplo, a partir de sus homólogos de tamaño micrométrico.

Habitualmente la superficie frontal de un producto de material textil expuesta al medio ambiente es más propensa al crecimiento y propagación de microbios. Paradójicamente, esta superficie frontal también se expone a fotones de la luz solar o cualquier fuente de luz artificial adecuada, que puede limpiar con más eficacia la superficie del material textil a través de acciones fotocatalíticas, por ejemplo. Las acciones microbicidas tienen lugar en las superficies de estos agentes microbicidas a base de metal, lo que significa que una mayor cantidad de área superficial expuesta al ambiente dará como resultado un mayor grado de reacciones superficiales para destruir microbios.

Actualmente, la mayoría de técnicas para producir recubrimientos superficiales o acabados antimicrobianos a base de compuestos inorgánicos sobre materiales textiles producen un recubrimiento de dos caras, relativamente grueso, a menudo continuo sobre el producto de material textil. Un recubrimiento continuo de agentes microbicidas sobre materiales textiles es innecesario debido a la naturaleza coloidal y tamaño finito de microbios durante su fase planctónica de crecimiento durante la cual la acción de acción microbiana es más eficaz. También tiene la limitación de dar como resultado una interfase más débil debido a la dificultad inherente de lograr una fuerte unión con la superficie del material textil a lo largo de un área grande. Un recubrimiento grueso acentúa este problema debilitando adicionalmente la interfase debido al desequilibrio de las propiedades elásticas entre agentes microbicidas a base de metal más duros y la matriz de materiales textiles blanda y compatible. Esto aumenta el riesgo de desprendimiento de microbicidas durante operaciones de uso y limpieza. También reduce significativamente el área superficial del microbicida que habría estado de otro modo disponible para destruir bacterias.

La aplicación de agentes microbicidas sobre ambos lados de un producto de material textil también es menos significativa si la acción microbiana tiene lugar sobre la superficie que se expone al estímulo (por ejemplo, un fotón de una fuente de luz) que es responsable de la acción microbiana.

**Sumario de la invención**

La presente invención proporciona materiales poliméricos que tienen nanopartículas microbicidas incrustadas dentro de una única capa superficial del material polimérico, comprendiendo dicha capa un grosor menor que o igual al diámetro de dicha nanopartícula y en el que la concentración superficial de las nanopartículas es de desde 1 hasta 200 $\mu g/cm^2$.

El procedimiento de incrustación descrito en el presente documento proporciona adhesión y unión superior de nanopartículas a la superficie de polímero. La unión superior reduce significativamente el riesgo de desprendimiento de nanopartículas durante el uso, lavado o cuidado, minimizando por tanto el riesgo como peligro ambiental o sanitario. Se logra una fuerte unión usando la naturaleza termoplástica del polímero para modificar su superficie sin afectar de manera adversa a las propiedades a granel tales como cumplimiento, aspecto o durabilidad. Además, el procedimiento de incrustación de la invención reduce significativamente la cantidad de nanopartículas requerida para destruir de manera eficaz microbios incorporando las nanopartículas sólo sobre una única superficie del material polimérico. La invención da como resultado una distribución de un lado, no continua con nanopartículas separadas, que no forman ningún recubrimiento o película gruesos sobre la superficie y como tal reducen el riesgo de descamación o deslaminación de recubrimientos que pueden surgir de un recubrimiento más grueso. La invención, por tanto, proporciona una técnica segura, duradera, segura desde el punto de vista medioambiental, económica y ampliable a escala industrial para producir materiales textiles poliméricos antimicrobianos usando nanopartículas microbicidas.

En un aspecto, la invención proporciona un material polimérico tal como se establece en reivindicación 1.

La nanopartícula puede estar en un estado micelar, coloidal y sol-gel que puede o no contener otro agente microbicida. En un aspecto, por ejemplo, la nanopartícula posee propiedad microbicida. En otro aspecto, la nanopartícula es o contiene un compuesto inorgánico, tal como un metal o una formulación a base de metal, que tiene propiedades microbicidas. Los ejemplos de tales compuestos inorgánicos incluyen, sin limitación, oro, cobre, zinc, hierro, plata, titanio, un elemento de tierras raras, o una combinación de los mismos, y sus compuestos con oxígeno, azufre, cloro, flúor, bromo, yodo, nitrógeno y fósforo. En un aspecto particular, el agente microbicida es un agente fotocatalítico que se activa mediante radiación con una longitud de onda o una distribución de longitudes de onda ($\lambda$) que oscilan entre radiación de infrarrojo cercano (700 nm<$\lambda$<5000 nm) y radiación ultravioleta

(10<λ<400 nm), a través de radiación visible (400 nm<λ<700 nm). Preferiblemente, el agente fotocatalítico es una formulación a base de metal, tal como $TiO_2$, $Ag_2O$, Ag-$TiO_2$, ZnO, $Fe_2O_3$, $ZnFe_2O_4$, $CeO_2$, $La_2O_3$, $Eu_2O_3$, $Fe_2O_3$. $SiO_2$, $TiO_2$ o una combinación de los mismos. Tales fotocatalizadores pueden venir en forma prístina, como mezcla de diferentes morfologías y estructura (por ejemplo, 80:20 anatasa $TiO_2$: rutilo $TiO_2$, o una morfología *core-shell*), como heteroestructuras (por ejemplo, $Fe_2O_3$.$TiO_2$), o como dopadas con iones metálicos (por ejemplo V, Mn, Fe, Ag, Cr, Au) o no metálicos (por ejemplo S, N, Cl, I, F) o defectos (por ejemplo una vacante).

El material polimérico contiene preferiblemente un polímero termoplástico. Los ejemplos de polímeros termoplásticos incluyen, sin limitación, rayón de celulosa, acetato de celulosa, poliéster, poliamida, poliuretano, poliurea, acrílico, olefina, aramida, Azlon, modacrílico, novoloid, nitrilo, aramida, spandex, polímero de vinilo, vinal, vinyon, o una combinación de los mismos. Alternativamente, el material polimérico puede ser una combinación de un polímero termoplástico y un material natural tal como lana, lino, algodón, seda, o una combinación de los mismos.

La invención también proporciona un método de producción de un material polimérico incrustado con nanopartículas que tiene al menos dos superficies, estableciéndose el método en la reivindicación 7.

La capa superficial se altera a una profundidad menor que o igual al diámetro de las nanopartículas, garantizando de ese modo que las nanopartículas se distribuyen dentro de la capa superficial, y no en mayor profundidad.

En un aspecto, la capa superficial se modifica mediante tratamiento térmico, mecánico y/o químico de la capa superficial. Por ejemplo, la capa superficial puede modificarse químicamente pretratando la capa superficial con un químico, tal como peróxido de hidrógeno, para facilitar la incorporación superficial de nanopartículas en el tratamiento termomecánico posterior, es decir, para calentar el material polimérico por encima de su temperatura de ablandamiento pero por debajo de temperatura de fusión, hasta una profundidad menor que o igual al diámetro de la(s) nanopartícula(s) que va(n) a incrustarse dentro del mismo.

La una o más nanopartículas se depositan de manera tal que las nanopartículas se distribuyen como parches de nanopartículas individuales, sus agrupaciones o aglomerados a lo largo de la superficie de un único lado del material polimérico y no forman una capa o películas o recubrimientos continuos.

La deposición de nanopartículas puede tener lugar antes o después del tratamiento térmico, mecánico y/o químico de la superficie. Por ejemplo, las nanopartículas pueden depositarse pulverizando las nanopartículas sobre capas superficiales tratadas térmica, mecánica y/o químicamente. Puede aplicarse presión a la superficie modificada con nanopartículas depositadas (por ejemplo, usando rodillos) para facilitar el procedimiento de incrustación. Se aplica calor de modo que modifica la superficie del polímero sólo y no la totalidad. Cuando se enfría el polímero, se recupera de su estado ablandado y se encoge lo que proporciona una unión más fuerte debido a interbloqueo mecánico de las partículas incrustadas dentro de la superficie.

La nanopartícula puede ser una composición micelar, coloidal o sol-gel que contiene un agente microbicida. Por ejemplo, el agente microbicida puede ser una formulación a base de metal que contiene un compuesto inorgánico que tiene propiedades microbicidas. Los ejemplos de tales compuestos inorgánicos incluyen, sin limitación, oro, cobre, zinc, hierro, plata, titanio, un elemento de tierras raras, o una combinación de los mismos. En un aspecto particular, el agente microbicida es un agente fotocatalítico que se activa mediante radiación que oscila entre radiación de infrarrojo cercano y radiación ultravioleta, y radiación visible. Preferiblemente, el agente fotocatalítico es una formulación a base de metal, tal como $TiO_2$, $Ag_2O$, Ag-$TiO_2$, ZnO, $Fe_2O_3$, $ZnFe_2O_4$, $CeO_2$, $La_2O_3$, $Eu_2O_3$, o una combinación de los mismos.

El material polimérico es preferiblemente un polímero termoplástico. Los ejemplos de polímeros termoplásticos incluyen, sin limitación, rayón de celulosa, acetato de celulosa, poliéster, poliamida, poliuretano, poliurea, acrílico, olefina, aramida, Azlon, modacrílico, novoloid, nitrilo, aramida, spandex, polímero de vinilo, vinal, vinyon, o una combinación de los mismos. Alternativamente, el material polimérico puede ser una combinación de un polímero termoplástico y un material natural tal como lana, lino, algodón, seda, o una combinación de los mismos.

Diversos aspectos, características, objetos, ventajas y detalles de la invención dados a conocer en el presente documento serán evidentes mediante referencia a la siguiente descripción, los dibujos adjuntos y las reivindicaciones.

**Breve descripción de los dibujos**

En los dibujos, estructuras y artículos similares se denominan normalmente mediante los mismos números de referencia o similares en la totalidad de las diversas vistas. Las ilustraciones en los dibujos no están dibujadas necesariamente a escala, se enfatiza en su lugar generalmente la ilustración de los principios de la invención y las realizaciones dadas a conocer.

La figura 1 es un esquema que muestra el grado diferente de incrustación de una nanopartícula esférica en una superficie polimérica enfriada ablandada previamente mediante la aplicación de calor:

I. adhesión de punto de contacto con la unión más débil con la superficie de polímero da como resultado el área superficial expuesta máxima para acción microbiana

II. incrustación parcial con unión ligeramente más fuerte con la superficie de polímero pero también con un área superficial ligeramente reducida para acción microbiana que en I

III. incrustación óptima con unión óptimamente más fuerte con la superficie de polímero junto con área superficial más pequeña pero todavía razonable para acción microbiana

IV. incrustación subóptima con unión mucho más fuerte con la superficie de polímero pero con un área superficial significativamente reducida para acción microbiana que en I-III y

V. hundimiento de nanopartícula que tiene la unión más fuerte con la superficie de polímero pero no hay área superficial expuesta para acción microbiana.

[Para una nanopartícula esférica, la profundidad de penetración $\lambda$ se define por el diámetro de la nanopartícula esférica, es decir, $0 \leq D \leq \delta$. Se produce una combinación óptima de área superficial expuesta máxima para acción bactericida y penetración máxima para unión más fuerte cuando $\delta$ se aproxima a la mitad del diámetro de la nanopartícula ($D/2$). Para nanopartículas no esféricas con una dimensión más larga, $D$ y dimensión corta $d$, se obtiene la mejor combinación de área superficial y unión cuando $\delta$ se aproxima a la mitad de la dimensión más corta ($d/2$).]

La figura 2 muestra la retención de nanopartículas en materiales poliméricos después de 10 y 40 ciclos de lavado (incluyendo 1 ciclo de prelavado).

La figura 3 es un diagrama de flujo que representa un método a modo de ejemplo de incorporación/incrustación de nanopartículas que contienen compuestos inorgánicos en una capa superficial de un material polimérico.

La figura 4 representa un material polimérico ubicado en un compartimento de placa caliente para la deposición de nanopartículas y tratamiento de calor.

La figura 5 representa una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de una muestra de referencia de tejido de poliéster no recubierto (es decir, sin nanopartículas).

La figura 6 representa una imagen de SEM de un recubrimiento no continuo de nanopartículas de $TiO_2$ sobre tejido de poliéster (recubrimiento de un lado).

La figura 7 representa una imagen de SEM magnificada de la magnificación de las nanopartículas de $TiO_2$ sobre tejido de poliéster ($TiO_2$ - color blanco).

La figura 8 representa un esquema de un equipo totalmente automático:

1. Rodillo de alimentación

2. Sopladores de limpieza

3. Precalentador

4. Pulverizador de nanopartículas ($TiO_2$)

5. Depósito de nanopartículas ($TiO_2$)

6. Rodillo de placa caliente y temporal

7. Velocidad de alimentación

8. Rodillos

9. Punto de aplastamiento

10. Tanque de lavado de residuos

11. Bucle de retorno de nanopartículas

La figura 9 es una vista longitudinal de equipo de incrustación de nanopartículas totalmente automático.

La figura 10 es una vista tridimensional del equipo de incrustación de nanopartículas totalmente automático.

La figura 11 es una vista general de un equipo de incrustación totalmente automático prototipo.

La figura 12 es un ensamblaje de equipo prototipo que presenta motores de velocidad gradual y sistema de suministro de nanopartículas.

La figura 13 es una vista longitudinal de procedimiento de incrustación, rodillo de alimentación de tejido (izquierda) y boquilla pulverizadora de nanopartículas (derecha).

La figura 14 es una vista longitudinal del precalentador y ensamblaje de placa caliente cargado con resorte.

La figura 15 presenta parámetros del procedimiento optimizados usando el equipo de incrustación automático para materiales poliméricos y nanopartículas.

La figura 16 es un gráfico de barras que representa la supervivencia de *S. aureus* (MRSA) sobre materiales textiles incrustados con $TiO_2$ bajo la luz (365 nm, GP 1,5 $mW/cm^2$).

La figura 17 es un gráfico de barras que representa la supervivencia de *S. aureus* (MRSA) sobre materiales textiles incrustados con $TiO_2$ en la oscuridad.

La figura 18 es un gráfico de barras que representa la supervivencia de *S. aureus* (MRSA) sobre materiales textiles incrustados Ag-$TiO_2$ bajo la luz (365 nm, GP 1,5 $mW/cm^2$).

La figura 19 es un gráfico de barras que representa la supervivencia de *S. aureus* (MRSA) sobre materiales textiles de Ag-$TiO_2$ en la oscuridad.

La figura 20 es un gráfico de barras que representa la supervivencia de *E. coli* (ESBL) sobre materiales textiles de Ag-$TiO_2$ bajo la luz (365 nm, GP 1,5 $mW/cm^2$).

La figura 21 es un gráfico de barras que representa la supervivencia de *E. coli* (ESBL) sobre materiales textiles de Ag-$TiO_2$ en la oscuridad.

La figura 22 es un gráfico de barras que representa la supervivencia de *C. albicans* sobre materiales textiles de Ag-$TiO_2$ bajo la luz (365 nm, GP 1,5 $mW/cm^2$).

La figura 23 es un gráfico de barras que representa la supervivencia de *C. albicans* sobre materiales textiles de Ag-$TiO_2$ en la oscuridad.

Figura 24. Efecto de la temperatura de placa caliente sobre la unión a materiales poliméricos después de 10 y 40 ciclos de lavado (incluyendo 1 ciclo de prelavado).

Figura 25. Micrografías de SEM de nanopartículas de $TiO_2$ incorporadas en la capa superficial de tejido de PET. (A) - distribución de nanopartículas de $TiO_2$ en parches sobre la superficie de PET; (B) - imagen magnificada representativa (C) una vista magnificada de B que muestra los espaciamientos entre diferentes parches de nanopartículas incrustadas.

Figura 26. Efecto de la concentración de partida de $TiO_2$ en la suspensión coloidal sobre la unión de estas nanopartículas a PET.

Figura 27. Efecto de materiales de rodillo sobre la unión de nanopartículas a PET.

Figura 28. Efecto de temperatura activa (Ta) en función de la temperatura de fusión y transición vítrea del material polimérico.

Figura 29. El efecto de la temperatura de incrustación de nanopartículas sobre dos materiales poliméricos comercialmente disponibles, acetato de celulosa y acrílico.

Figura 30A-C. Reducción de *Staphylococcus aureus* resistente a meticilina (MRSA) sobre tejido de PET impregnado con (A) el 0,15% en peso, (B) el 0,25% en peso y (C) el 0,50% en peso de nano-$TiO_2$. [PET – referencia que no contiene titania, Oscuridad 40' Oscuridad 60' - muestras mantenidas en la oscuridad durante 40 y 60 min, UVA 40' y UVA 60' – muestras de $TiO_2$-PET irradiadas con UVA durante 40 y 60 min.]

Figura 31A-B. Reducción de *Staphylococcus aureus* resistente a meticilina (MRSA) sobre tejido de PET impregnado con (A) el 0,15% en peso y (B) el 0,50% en peso de nano-$AgTiO_2$.

Figura 32A-B. Reducción de *Escherichia coli* ESBL (+) sobre tejido de PET impregnado con (A) el 0,15% en peso y (B) el 0,50% en peso de nano-$AgTiO_2$. Oscuridad 20' Oscuridad 40' -muestras mantenidas en la oscuridad durante 20 y 40 min, UVA 20' y UVA 40' – muestras de $TiO_2$-PET irradiadas con UVA durante 20 y 40 min.

**Descripción detallada**

La presente invención proporciona un método novedoso de inmovilización/incrustación de nanopartículas que contienen un agente microbicida sobre o en una capa superficial de un único lado de un material polimérico (tal como se usa, por ejemplo, en un material textil) mediante la acción combinada de calor y presión.

Al contrario que métodos previos para recubrir o acabar tejidos u otros materiales textiles con un agente microbicida a base de nanopartículas, la presente invención no requiere un reactivo aglutinante (normalmente reactivos orgánicos, disolventes, o químicos tóxicos) pero aún logra adhesión y unión superior modificando la superficie del polímero mediante medios térmicos y mecánicos que pueden facilitarse adicionalmente mediante un pretratamiento químico. Por tanto, la invención proporciona una técnica económica, segura desde el punto de vista medioambiental y ampliable a escala industrial.

Además, el método de la invención no requiere una capa o recubrimiento continuo o grueso para acciones microbicidas y, por tanto, permite el uso de una cantidad mucho más pequeña de nanopartículas microbicidas que se depositan sobre una única superficie de un material polimérico. Esto está en marcado contraste con los métodos en la técnica que producen un recubrimiento o acabado continuo, grueso, de dos lados usando una cantidad significativa de agentes microbicidas que son propensos a desprendimientos a un grado mucho mayor y pueden volverse una preocupación sanitaria y medioambiental.

La menor cantidad de nanopartículas y la inmovilización de la única capa superficial garantizan una unión mucho más fuerte, mayor durabilidad del producto y un menor riesgo toxicológico asociado con el uso de las nanopartículas. Sin embargo, es importante alcanzar una concentración inhibidora mínima (CIM) de nanopartículas en la superficie de polímero para obtener cualquier efecto microbicida eficaz. Por debajo de este límite, el material polimérico perderá sus propiedades microbicidas.

Preferiblemente, la disolución de nanopartículas se deposita de manera que distribuye las nanopartículas a lo largo de la capa superficial con el objetivo de lograr una monocapa. Aunque una distribución uniforme con ubicación controlada de una monocapa de nanopartículas es ideal, en realidad, la distribución de nanopartículas, sus agrupaciones o aglomerados como parches delgados (grosor = 1-10 veces la altura de la nanopartícula, más preferiblemente entre 1-4 veces la altura de la nanopartícula) a lo largo de la superficie de polímero es más pragmático para la producción a gran escala y es suficiente para lograr un rendimiento microbicida eficaz.

La formación de parches gruesos debe evitarse. El ancho de los parches puede variar entre el tamaño de una única nanopartícula y algunas decenas de micrómetros, pero será preferible que este ancho sea lo más pequeño posible, preferiblemente entre el tamaño de un nanómetro y 50 veces el tamaño de dicha nanopartícula y más preferiblemente entre el tamaño de un nanómetro y 10 veces el tamaño de dichas partículas. La separación de estos parches también es importante. Una separación demasiado alta entre parches dejará una gran cantidad de área superficial para crecimiento microbiano. Por otro lado, una separación demasiado pequeña reducirá el área superficial y la eficacia microbicida. Es preferible una separación de 0,2-5 micrómetros, y es más preferible una separación de 0,5-2 micrómetros para la eficacia microbicida máxima.

El tamaño y el espaciamiento de la distribución de estos parches pueden controlarse monitorizando parámetros tales como la concentración de nanopartículas en la suspensión coloidal depositada sobre la superficie polimérica, la duración de la pulverización, la distancia entre el material polimérico y la boquilla pulverizadora, el diámetro y la forma de la boquilla pulverizadora y/o la presión aplicada a la boquilla pulverizadora.

La concentración de partida de nanopartículas en la suspensión coloidal tiene una contribución importante a la distribución de nanopartículas final sobre la superficie de polímero. Además, si las nanopartículas tienen una tendencia a aglomerarse dentro de la disolución de partida, la distribución sobre la superficie de polímero será peor. Para erradicar este problema, la suspensión de nanopartículas de partida debe desaglomerarse mediante métodos conocidos en la técnica tales como agitación ultrasónica o magnética, fuerzas electrodinámicas o mediante medios químicos tales como adición de un tensioactivo adecuado. La unión final de nanopartículas a la superficie polimérica dependería también de la química, morfología y dureza de superficie de las nanopartículas.

Para $TiO_2$ y Ag-$TiO_2$, una concentración de partida de nanopartículas debe oscilar preferiblemente entre el 2 y el 0,005% en peso, y más preferiblemente entre el 0,5-0,1% en peso e incluso más preferiblemente entre el 0,3 y 0,25% en peso. Esta concentración de partida dará como resultado una concentración superficial de las nanopartículas sobre la superficie polimérica.

La velocidad de pulverización sobre la superficie de polímero puede oscilar entre 0,05-50 cm/s y más

preferiblemente entre 0,1-30 cm/s y más estrechamente entre 0,1-0,8 cm/s. La distancia entre el material polimérico y la boquilla pulverizadora, necesita ajuste según el área que va a cubrirse y la presión de la boquilla pulverizadora de partida. Puede usarse una distancia de superficie de polímero con respecto a la boquilla de 1-200 cm pero el intervalo preferible está entre 1-50 cm, y más preferiblemente entre 4-20 cm. El diámetro y la forma de la boquilla pulverizadora puede ser tal que los patrones de pulverización resultantes serán cono sólido, cono hueco, cono semisólido, ángulo de pulverización estrecho, ventilador plano, ventilador par y cualquier ángulo en la salida de la boquilla, efectuando por tanto el patrón de pulverización. Un ángulo de salida de boquilla de 30-180º y más estrechamente de 70-120º. Una presión de fluido suministrada a la boquilla pulverizadora puede oscilar entre 0,1-100 bar, más preferiblemente entre 1-5 bar.

El intervalo de la concentración superficial resultante para acciones microbicidas eficaces es de 1-200 $\mu g/cm^2$, preferiblemente, 1-100 $\mu g/cm^2$ y más preferiblemente entre 15-50 $\mu g/cm^2$ e incluso más preferiblemente entre 10-30 $\mu g/cm^2$.

Es necesario un ciclo de prelavado para garantizar que cualquier partícula que no esté unida se desprenda durante la fase de producción y se use de nuevo, por ejemplo, a través de un ciclo de bucle cerrado, que aumentará la eficacia de uso de nanopartículas y reducirá el coste y los riesgos de desprendimiento adicional de nanopartículas durante el uso.

El intervalo preferible de la concentración superficial resultante de $TiO_2$ o $Ag:TiO_2$ (tamaño promedio entre 10 y 50 nm) para acciones microbicidas eficaces es de 1-200 $\mu g/cm^2$, más preferiblemente, 1-100 $\mu g/cm^2$, más preferiblemente entre 15-50 $\mu g/cm^2$ e incluso más preferiblemente de 10-30 $\mu g/cm^2$. La CIM superficial variará, por supuesto, con la densidad, el tamaño y la química de las nanopartículas.

**Materiales poliméricos incrustados con nanopartículas**

Se logra una unión superior de las nanopartículas a una superficie de polímero mediante la aplicación de calor a la capa más externa de una única superficie (es decir, único lado) del material polimérico (la capa ablandada por calor en la figura 1). El tratamiento de calor debe realizarse por encima de la temperatura de transición vítrea ($T_g$), preferiblemente por encima de la temperatura de ablandamiento ($T_s$) pero por debajo de la temperatura de fusión ($T_m$) del material polimérico. Una ventana de temperatura de $T_m$-$T_g$ puede definirse para un material polimérico dado dentro del cual la aplicación de calor creará una superficie ablandada con una profundidad menor que o igual al diámetro de la(s) nanopartícula(s) que va(n) a incrustarse dentro de la capa superficial (figura 1). La profundidad de la superficie ablandada del polímero es crítica para determinar la profundidad incrustada de nanopartículas, que a su vez determina cuánta área superficial está disponible para actividad microbicida eficaz de la nanopartícula dada, o su agrupación o agregados. Opcionalmente, la superficie de polímero puede pretratarse con un químico antes de tratamiento de calor para aumentar la reactividad de la capa superficial con las nanopartículas. Por ejemplo, un químico respetuoso con el medio ambiente tal como peróxido de hidrógeno, que puede descomponerse fácilmente en oxígeno y agua, puede usarse para tratar la superficie de polímero antes de tratamiento de calor.

Se deposita una suspensión de nanopartículas microbicidas (por ejemplo, una suspensión acuosa coloidal de nanopartículas dispersadas), sobre la capa superficial ablandada por calor, o bien antes o después de o bien durante el tratamiento térmico de la superficie de polímero. En una realización en la que la superficie de polímero se calienta antes de la deposición de nanopartículas, debe tenerse cuidado de depositar las nanopartículas lo antes posible mientras la capa superficial todavía es blanda para lograr una incorporación suficiente de las nanopartículas sobre o en, al menos, una porción de la capa superficial. Por ejemplo, las nanopartículas pueden depositarse pulverizando una suspensión de nanopartículas sobre una capa superficial ablandada por calor de un material polimérico (por ejemplo, usando una boquilla pulverizadora o mediante un equipo de pulverización totalmente automático) a una velocidad suficiente para llevar las nanopartículas a la capa de superficie ablandada. Alternativamente, la suspensión de nanopartículas se deposita sobre una única superficie (es decir, lado único) del material polimérico, luego se aplica calor para ablandar la superficie y permitir que las nanopartículas depositadas se incorporen en la superficie ablandada. Tras la deposición y/o tratamiento de calor, se aplica presión a la capa superficial con nanopartículas depositadas para garantizar la incorporación de las nanopartículas depositadas en la capa superficial ablandada del material polimérico. Se permite entonces que el material polimérico se enfríe por debajo de su temperatura de ablandamiento, en cuyo punto las nanopartículas se incrustan de manera segura dentro de la capa superficial del sustrato polimérico. Todo el procedimiento puede integrarse en un sistema manual o automático que aplica las etapas anteriores individualmente o en combinación de las mismas en una secuencia descrita anteriormente o en cualquier combinación de secuencias que pueden o no incluir un ciclo de prelavado tal como se describió en la sección anterior.

El ablandamiento de la superficie de polímero puede lograrse de una variedad de formas. Por ejemplo, el material polimérico puede colocarse directa o indirectamente sobre o debajo de una placa caliente, o entre dos placas planas (por ejemplo, cerámicas o recubiertas con teflón) para calentar un único lado del material polimérico. Alternativamente, el material polimérico puede calentarse usando elementos de calentamiento elevados tales como calentadores de radiación o usando láseres. Asimismo, puede lograrse tratamiento de presión de una variedad de

formas. Por ejemplo, puede aplicarse presión usando un bloque, una placa o un rodillo. Alternativamente, puede usarse un procedimiento de calandrado para terminar la incrustación de las nanopartículas dentro de la capa superficial ablandada del sustrato polimérico.

La figura 3 representa un diagrama de flujo de un método a modo de ejemplo de incorporación/incrustación de nano-$TiO_2$ dentro de un tejido de poliéster según la invención. Tal como se representa en la figura 1, la superficie del tejido de poliéster se modifica mediante pretratamiento químico, seguido por tratamiento de calor. Se depositan nanopartículas que contienen $TiO_2$ sobre la capa superficial modificada usando una pistola pulverizadora. El artículo polimérico experimenta un procedimiento de calandrado para producir el producto final de un material polimérico que tiene nanopartículas distribuidas uniformemente e incrustadas con seguridad dentro de la capa superficial de un único lado del material.

El método de la invención no se limita a tejidos de poliéster, tal como se muestra en la figura 1. Pueden incorporarse/incrustarse nanopartículas dentro de una única capa superficial de cualquier polímero termoplástico usando el método descrito en el presente documento. Los ejemplos de polímeros termoplásticos incluyen, pero no se limitan a, poliolefinas, tales como polietileno, polipropileno y polibutileno, polímeros halogenados, tales como poli(cloruro de vinilo), poliésteres, tales como tereftalato de polietileno, poliéster/poliéteres, poliamidas, tales como nailon 6 y nailon 6,6, poliuretanos, poliurea, además de acrílico, rayón de celulosa, acetato de celulosa, aramida, Azlon, modacrílico, novoloid, nitrilo, aramida, spandex, polímero de vinilo, vinal, y vinyon, así como homopolímeros, copolímeros, o terpolímeros en cualquier combinación de tales monómeros. El sustrato polimérico termoplástico también puede ser una mezcla o una combinación de uno o más de los materiales sintéticos mencionados anteriormente y un material natural tal como lana, lino, algodón, seda, o una combinación de los mismos. El material polimérico termoplástico incluye artículos tejidos y no tejidos derivados de tales fibras sintéticas, o combinaciones sintéticas/naturales. Además, el sustrato puede tener una superficie plana o una textura tridimensional (por ejemplo, como en tejidos sintéticos).

La incorporación/incrustación superficial de nanopartículas inorgánicas sobre la superficie del material polimérico termoplástico se logra beneficiándose de las diferencias en la dureza del material termoplástico bajo las condiciones de procesamiento térmico descritas en el presente documento. Los polímeros termoplásticos se ablandarán cuando se calientan por encima de su temperatura de ablandamiento ($T_s$), pero no se deformarán cuando se calientan por debajo de su temperatura de fusión ($T_m$). El punto de ablandamiento ($T_s$) de un polímero, a veces denominado punto de ablandamiento VICAT, siempre está por encima de su temperatura de transición vítrea ($T_g$) y puede definirse mediante métodos industriales convencionales (es decir, normas ASTM D 1525 o ISO 306). Las nanopartículas (por ejemplo, nanopartículas inorgánicas) son más duras que el polímero ablandado cuando están por encima de su temperatura $T_s$, de modo que la aplicación de presión, ya sea desde la distancia y/o velocidad de una boquilla pulverizadora, o un procedimiento de calandrado, permitirá la incorporación firme de las nanopartículas en la capa superficial ablandada del sustrato polimérico.

El ablandamiento del polímero debe limitarse a la capa superficial únicamente. Esto puede lograrse definiendo una ventana de temperatura entre la temperatura de fusión y la de transición vítrea ($T_m$-$T_g$) y duración de tiempo durante el cual se ha aplicado calor. Un lapso de tiempo demasiado corto dará como resultado superficie no ablandada o curado rápidamente, dando como resultado, por tanto una mala incrustación de nanopartículas. Por otro lado, calentar durante un periodo prolongado creará ablandamiento a granel que dará como resultado hundimiento o en una penetración más profunda de nanopartículas que la deseada y la eficacia microbicida global disminuirá.

El método de la invención utiliza una cantidad menor de nanopartículas en comparación con el estado actual de la técnica de pulverización o técnicas de recubrimiento por inmersión, que producen normalmente una capa gruesa y continua de nanopartículas. Una capa gruesa y continua de este tipo sobre múltiples lados puede conducir a degradación acelerada del material textil, particularmente cuando la nanopartícula contiene un compuesto fotocatalítico que provoca fotodegredación. Como tal, la menor cantidad de nanopartículas en combinación con deposición sobre un único lado del material polimérico, tal como proporciona el método de la invención, da como resultado un material textil incrustado con nanopartículas que tiene una vida de trabajo/útil más larga que los descritos previamente en la técnica. La cantidad de nanopartículas depositadas puede controlarse monitorizando cuidadosamente parámetros tales como la concentración de nanopartículas en la suspensión coloidal depositada sobre la superficie polimérica, la duración de pulverización, la distancia entre el material polimérico y la boquilla pulverizadora, el diámetro y la forma de la boquilla pulverizadora, y/o la presión aplicada a la boquilla pulverizadora.

Los materiales poliméricos incrustados con nanopartículas producidos mediante el método descrito en el presente documento son duraderos al lavado/resistentes al lavado, de modo que el material polimérico conserva sus características antimicrobianas después de lavados repetidos.

Al menos el 80% de nanopartículas permanecen en el material polimérico después de 10 lavados, al menos el 75% de nanopartículas permanecen en el material polimérico después de 40 lavados. Cuando el 80% es de desde 4-80 $\mu g/cm^2$ y el 75% es de 3,75-75 $\mu g/cm^2$ de nanopartículas sobre la superficie polimérica.

**Nanopartículas que contienen un agente microbicida**

Las nanopartículas depositadas e incrustadas dentro de la única capa superficial de un material polimérico contienen un agente microbicida, impartiendo de ese modo propiedades antimicrobianas al material polimérico. El agente microbicida es preferiblemente un compuesto inorgánico. Determinados compuestos inorgánicos han demostrado presentar actividad microbicida y/o fungicida inespecífica, y pueden por tanto destruir un amplio espectro de microorganismos. Los ejemplos de tales compuestos inorgánicos incluyen, sin limitación, oro, cobre, zinc, hierro, plata, titanio y elementos de tierras raras incluyendo los lantánidos (por ejemplo, escandio, itrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, lutecio), escandio e itrio.

Además, algunas formulaciones de compuestos inorgánicos han demostrado presentar actividad fotocatalítica frente a microorganismos patógenos comunes, incluyendo pero sin limitarse a *Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa, Klebsiella pneumoniae, Salmonella sp., Listeria monocytogenes, Bacillus anthracis, Bacillus subtilis, Candida albicans, Staphylococcus aureus* permitiendo, por tanto, el diseño de materiales textiles autoesterilizantes/autodesinfectantes. Estos compuestos fotocatalíticos se excitan mediante fotones dentro del rango visible (de 380 o 400 nanómetros a aproximadamente 760 o 780 nm), rango ultravioleta (por ejemplo, UVA (315 nm–400 nm) o UVB (280 nm-315 nm) o el rango infrarrojo (de 0,7 micrómetros a 300 micrómetros) del espectro electromagnético, según el compuesto o la formulación del mismo. Los ejemplos de tales compuestos fotocatalíticos incluyen, pero no se limitan a, $TiO_2$, $Ag_2O$, Ag-$TiO_2$, ZnO, $Fe_2O_3$, $ZnFe_2O_4$, $SiO_2$, $CeO_2$, $La_2O_3$, $Eu_2O_3$, $Fe_2O_3.TiO_2$ o una combinación de los mismos. Tales fotocatalizadores pueden estar en forma prístina, como mezcla de diferentes morfologías y estructura (por ejemplo 80:20 anatasa $TiO_2$: rutilo $TiO_2$, o una morfología *core-shell*), como heteroestructuras (por ejemplo, $Fe_2O_3.TiO_2$), o como dopadas con iones metálicos (por ejemplo V, Mn, Fe, Ag, Cr, Au) o no metálicos (por ejemplo S, N, Cl, I, F) o defectos (por ejemplo una vacante).

Uno o más de tales compuestos inorgánicos microbicidas y/o fotocatalíticos pueden incluirse en una formulación para la síntesis de nanopartículas. Pueden sintetizarse nanopartículas que contienen tales compuestos inorgánicos o formulaciones como composición micelar, composición coloidal o composición sol-gel, usando métodos conocidos para los expertos en la técnica (véase, por ejemplo, Whitesides, G.M. *et al.* (1991). Molecular self-assembly and Nanochemistry: A chemical Strategy for synthesis of Nanostructures, Science 254:1312; Brinker, C.J.; G.W. Schere (1990) Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Presss; Sun, Y; Xia, Y. (2002). Shape controlled synthesis of gold and silver nanoparticles, Science, 298 (5601); 2176-9). Una vez se sintetizan las nanopartículas, se prepara una suspensión (por ejemplo, usando agua destilada y mediante mezclado) para la deposición sobre o una capa superficial de un único lado de un material polimérico, tal como se describió previamente.

La incorporación segura de tales nanopartículas inorgánicas fotocatalíticas dentro de la capa superficial más externa de un material polimérico, tal como se describió anteriormente, es importante para lograr una actividad microbicida suficiente, especialmente cuando se usa una cantidad menor de nanopartículas, tal como proporciona el método descrito en el presente documento. Las nanopartículas deben residir firmemente dentro de la capa superficial más externa con el fin de fotoactivarse lo suficientemente. Por tanto, métodos previos por los que se recubren hilos, hebras o fibras en, por ejemplo, $Ag_2O$ o $TiO_2$, o se hilan por fusión para incorporar tales compuestos inorgánicos, y se usan entonces para ligar o tejer un artículo de tejido o material textil, no proporcionan suficiente actividad autoesterilizante debido a una falta de exposición superficial.

**Fotoesterilizadores**

Pueden usarse iluminadores de luz para fotoesterilizar materiales textiles que tienen nanopartículas fotocatalíticas incrustadas dentro de una capa superficial del material textil. El iluminador de luz puede ser un iluminador de diodo de emisión de luz (LED), iluminador de lámpara de UV, un iluminador de infrarrojos (IR) (equipado para UVA, UVB o ambas). El experto en la técnica reconocerá que el iluminador de luz particular dependerá de las propiedades de absorción y activación del compuesto fotocatalítico incrustado dentro del material polimérico. Por ejemplo, puede usarse un iluminador LED violeta/azul para fotoactivar materiales poliméricos que contienen nano-$TiO_2$, tal como se describe a continuación en el ejemplo 2. En determinadas realizaciones, puede usarse un iluminador LED equipado con LED azules, verdes, rojos y blancos, que cubren un espectro de 450-680 nm (LED rojo 610-650 nm, verde 492-550 nm, azul 450-495 nm y blanco 440-680 nm), para fotoactivar una variedad de nanopartículas fotocatalíticas. También pueden diseñarse diferentes combinaciones de iluminadores de luz, tales como iluminación LED y UV, para excitar selectivamente una nanopartícula fotocatalítica incrustada en materiales textiles poliméricos.

Habiéndose descrito ahora la invención por medio de una descripción escrita, los expertos en la técnica reconocerán que la invención puede practicarse en una variedad de realizaciones y que la descripción anterior y los ejemplos a continuación son con fines de ilustración y no de limitación de las reivindicaciones que siguen a continuación.

**Ejemplos**

Los siguientes ejemplos, incluyendo los experimentos llevados a cabo y los resultados logrados se proporcionan con fines ilustrativos únicamente y no han de interpretarse como que limitan la presente invención.

**Ejemplo 1: Producción de un material textil polimérico incrustado con nanopartículas**

**a. con pretratamiento químico seguido por pulverización, calentamiento y presión manuales**

Se pretrató un material de tejido polimérico termoplástico (tejido de poliéster) con peróxido de hidrógeno sobre un único lado del material. Entonces se colocó el material y se sujetó con abrazaderas a un tablero de metal. Entonces se colocó esta configuración en un aparato de placa caliente dentro de una cámara protectora (véase la figura 4). Se aplicó calor a una placa superior colocada horizontalmente con respecto al lado pretratado del tejido.

Se colocó una boquilla pulverizadora que contenía una suspensión de nanopartículas de $TiO_2$ a aproximadamente 150 mm de la superficie del tejido y se hizo funcionar durante 1 segundo en una dirección de izquierda a derecha. Inmediatamente después de pulverizar, se presionó la placa caliente sobre el tejido tratado durante dos minutos. Entonces se colocó el material en un recipiente sellado.

Los parámetros de procesamiento preferidos fueron los siguientes:

- Volumen de recipiente de boquilla pulverizadora - 25 ml
- Concentración de la disolución - 4,4% en peso de $TiO_2$ en agua (Aerodisp® W740X, Evonik-Degussa)
- Temperatura de calentamiento de placa caliente (temperatura de procesamiento) - 142ºC
- Tiempo de calentamiento tras sujeción con pinzas - 2 minutos
- Presión de pulverización - 8 bar
- Tiempo de pulverización - 1 segundo
- Distancia de boquilla desde la muestra – aproximadamente 15 cm
- Longitud y ancho de la muestra - 10 cm x 5,5 cm
- Tejido - poliéster

Las figuras 5-7 muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido del tejido de poliéster obtenido tras el procesamiento mediante el procedimiento descrito anteriormente. Se presenta una muestra de tejido de poliéster sin nanopartículas de titania en la figura 5. Las figuras 6 y 7 muestran la distribución y el tamaño de las nanopartículas de $TiO_2$ depositadas sobre el tejido de poliéster.

**b. Incrustación automática de bucle cerrado de nanopartículas de $TiO_2$ y Ag-$TiO_2$ en materiales textiles poliméricos**

Se ha diseñado y construido un equipo automático y prototipo para integrar el procedimiento de incrustación de nanopartículas en una única unidad para operación de acabado con las siguientes características tal como se describe en las figuras 8-15

- Un sistema de bucle cerrado, en el que pueden recircularse otra vez nanopartículas en exceso pulverizadas en el procedimiento, usando de ese modo eficazmente la pulverización de nanopartículas.
- Aislar al operario del pulverizador de nanopartículas mediante colocación de carcasas de protección.
- Aislar la pulverización de nanopartículas de interferencias no controladas que afectarían a la distribución e incrustación en el material polimérico, por ejemplo, interferencia de influencias tales como un calado o un flujo de viento, y contaminación incluyendo partículas de polvo.

**c. pulverización, calentamiento y presión automáticas pero sin pretratamiento químico**

El procedimiento de incrustación automático puede entenderse mejor con la ayuda de los diagramas proporcionados en las figuras 1, 8, 11-15 y la etapa mediante la descripción de etapas dada a continuación:

1. El material polimérico se coloca sobre un rodillo de alimentación (FR), en el que se alimenta a través del procedimiento de incrustación.

2. Un soplador de limpieza (CB) se usa para eliminar polvo y partículas sueltas presentes sobre la superficie de material polimérico, y se extrae en la atmósfera. Para este aire comprimido a una presión dada se sopla sobre el material polimérico de modo que contaminantes sueltos y partículas sobre la superficie del material polimérico se eliminan. El flujo de aire comprimido se controla mediante una válvula de solenoide.

3. El material polimérico se precalienta. En el ejemplo, se lleva a cabo mediante un calentador cerámico en modo de contacto pero calentamiento alternativo mediante calentamiento de radiación, soplado de aire caliente o agua cliente o inyección de vapor también es posible. La temperatura se monitoriza con una sonda de termistor colocada en el centro del precalentador, directamente debajo del tejido. El termistor envía retroalimentación a un termocontrolador electrónico digital, con un punto de ajuste dado. También son posibles mediciones de temperatura alternativas tales como detección de temperatura infrarroja.

4. Las nanopartículas se mantienen en un estado coloidal en agua dentro de un recipiente de polipropileno pero esto puede variar según la especificación del fabricante. Un agitador magnético/mecánico mantiene la disolución mezclada.

5. Una bomba de aumento de presión suministra las nanopartículas que contienen agua a través de un tubo de poliuretano. El tubo se alimenta a una boquilla pulverizadora de ventilador uniforme. La boquilla pulveriza nanopartículas sobre el material polimérico a través de un ángulo a una velocidad de flujo predeterminada establecida en la boquilla mediante la presión de nanopartículas que contienen vapor de agua suministradas desde la bomba de aumento.

6. Durante este tiempo, el material polimérico se alimenta automáticamente y se aprieta entre una placa caliente (HP) y un rodillo de calandria (CR) tal como se muestra en la figura xx. El material polimérico se conduce entre el CR y la HP con la ayuda de un motor de velocidad gradual conectado al CR. Se coloca un termopar sobre la parte inferior de la HP y se conecta a un controlador digital que tiene un punto de ajuste controlado por el operario. Dos resortes con la misma rigidez se colocan sobre la HP y mantienen el pinzamiento de los tejidos entre la HP y el CR. El CR puede elaborarse de cualquier material que no contenga materiales oxidantes. Se han usado rodillos de acero y algodón en este ejemplo pero pueden usarse otros materiales similares e incluso rodillos cerámicos.

7. Se recupera material polimérico incrustado sobre un FR que pivota sobre cojinetes ubicados en sus extremos. Un motor de velocidad gradual conduce el FR tirando del material polimérico a través de un pinzamiento ubicado entre la HP y el CR.

8. Puede llevarse a cabo un ciclo de prelavado industrial o bien antes o bien después del rodamiento delantero. El ciclo de lavado eliminará las nanopartículas sin unir o unidas ligeramente que pueden recogerse en una cuba inferior y luego volver a alimentarse a la boquilla de alimentación para tener un sistema de bucle cerrado.

La figura 15 describe la variedad de parámetros que puede usarse para esta configuración de bucle cerrado como ejemplos pero no se limita a estos parámetros.

**Ejemplo 2: Fotoesterilización de materiales textiles poliméricos con nanopartículas incrustadas manualmente**

Se incrustaron $TiO_2$ y Ag-$TiO_2$ en tejidos de PET siguiendo el esquema en la figura 1, pero usando el procedimiento manual tal como se describe en el ejemplo 1a.

Los materiales dopados con $TiO_2$ presentan banda de absorción significativa en la región espectral de UV, con absorción máxima a 360-390 nm. Tras la iluminación de materiales poliméricos de $TiO_2$ mediante luz UV (365 nm), pueden observarse propiedades fotocatalíticas significativas y fuertes. Además, materiales de nano-$TiO_2$ dopados mediante Ag presentan propiedades antimicrobianas tras la iluminación mediante luz con longitud de onda alrededor de 415-430 nm. Este tipo de nanomaterial presenta actividad antimicrobiana y puede usarse para preparar diversos materiales textiles, que pueden esterilizarse por sí mismos tras iluminación con luz UV y violeta.

Este ejemplo muestra que la actividad antimicrobiana puede lograrse usando lámparas de bombilla de UV con el máximo de emisión a 365 nm. En otras palabras, es posible realizar fotoesterilización de materiales textiles incrustados con nanopartículas.

La tasa de supervivencia (SR) de *S. aureus* resistente a meticilina (MRSA) sobre tejidos poliméricos recubiertos con $TiO_2$ disminuyó progresivamente según el tiempo de exposición y el número de nanopartículas inmovilizadas sobre las fibras (figura 16). Después de 20 min de fotoexcitación, fue posible reducir el crecimiento bacteriano hasta el 10% y entonces, después de 80 minutos, hasta el 0,7%. Por tanto, el estrés oxidativo inducido fue suficiente para una inactivación eficaz de esta bacteria resistente a múltiples fármacos con la pared celular gruesa. En cambio, la razón de supervivencia de estafilococos mantenidos a temperatura ambiente (RT) en un campo oscuro nunca disminuyó por debajo del 40% para todas las muestras que muestran naturaleza anti-MRSA inherente (figura 17).

Las razones de supervivencia microbiana dependientes del tiempo indicaron el excelente rendimiento de esterilización de tejidos de $TiO_2$ dopados con Ag, en bacterias Gram positivas y Gram negativas. El SR de MRSA (figura 18) y *E. coli* ESBL (figura 20) bajo irradiación UVA fue hasta el 0% en el plazo de 20 min. Se obtuvieron resultados similares en el campo de oscuridad para el SR de MRSA y *E. coli* (figura 19, figura 21).

Se logró un buen efecto de esterilización (SR - 0%) para *Candida albicans* en el plazo de 60-80 min de irradiación de tejidos impregnados con Ag-$TiO_2$ (figura 22). Al contrario que las cepas bacterianas, el crecimiento de hongos se inhibió significativamente en el campo de oscuridad, pero nunca disminuyó hasta el 0% (figura 2314).

Pueden combinarse dos disposiciones de fotoexcitación diferentes (por ejemplo, iluminación LED y UV) con el fin de poder realizar esterilización de materiales textiles con materiales a base de $TiO_2$ atrapado. Tales tipos de materiales textiles pueden usarse en la producción de ropa de hospital y colada, por tanto tal diseño de iluminador puede usarse comercialmente como fotoesterilizador, por ejemplo, en hospitales, clínicas y residencias de ancianos.

**Ejemplo 3: Efecto de temperatura sobre la unión de nanopartículas de $TiO_2$ en PET**

Este ejemplo ilustra el efecto de temperatura de placa caliente sobre la fuerza de unión de nanopartículas con respecto al material polimérico. Se usó PET como material polimérico, con una concentración de nanopartículas del 0,25% en peso de nanopartículas pulverizadas. Se midieron nanopartículas como retención en porcentaje mediante técnicas de caracterización. Se midieron materiales poliméricos para determinar la retención de nanopartículas después de 10 y 40 ciclos de lavado de una máquina de colada doméstica (incluyendo un ciclo de prelavado para retirar nanopartículas sueltas), según la norma BS EN ISO 6330-2000. La incrustación de temperatura de placa caliente a 190ºC presenta la mayor retención de nanopartículas. La retención de nanopartículas disminuye según la temperatura de placa caliente disminuye. El aumento en los ciclos de colada de desde 10 hasta 40 también resalta el efecto positivo que aumentar la temperatura de placa caliente tiene sobre la retención de nanopartículas (figuras 24-25).

Nanopartículas de $TiO_2$ de Degussa Aerosil W741X depositadas sobre material de PET dieron como resultado la siguiente concentración superficial a las diversas temperaturas de incrustación

- La temperatura de incrustación de 190ºC depositó una concentración superficial de 16 $\mu g/cm^2$.
- La temperatura de incrustación de 170ºC depositó una concentración superficial de 16 $\mu g/cm^2$.
- La temperatura de incrustación de 140ºC depositó una concentración superficial de 14 $\mu g/cm^2$.
- La temperatura de incrustación de 90ºC depositó una concentración superficial de 11 $\mu g/cm^2$.

**Ejemplo 4: Efecto de concentración de partida de titania (dilución) sobre la unión de nanopartículas de $TiO_2$ en PET**

Este ejemplo ilustra el efecto de la concentración de nanopartículas aplicadas pulverizando a un material polimérico. Se usa PET como material polimérico y la temperatura de placa caliente se ajusta a 190ºC. Se midieron nanopartículas como retención en porcentaje mediante técnicas de caracterización. Se midieron materiales poliméricos para determinar la retención de nanopartículas después de 9 y 39 ciclos de lavado de una máquina de colada doméstica, según la norma BS EN ISO 6330-2000. La concentración de nanopartículas del 0,5 y el 0,06% en peso presenta menor retención de nanopartículas que el material polimérico incrustado con el 0,25 y el 0,15% en peso de nanopartículas. El aumento en los ciclos de colada de desde 10 hasta 40 también resalta el efecto positivo que aumentar la temperatura de placa caliente tiene sobre la retención de nanopartículas (figura 26).

Nanopartículas $TiO_2$ de Degussa Aerosil W741X depositadas sobre material de PET.

- Una concentración de nanopartículas al 0,5% en peso depositó una concentración superficial de 22 $\mu g/cm^2$.
- Una concentración de nanopartículas al 0,25% en peso depositó una concentración superficial de 16 $\mu g/cm^2$.
- Una concentración de nanopartículas al 0,15% en peso depositó una concentración superficial de 14 $\mu g/cm^2$.
- Una concentración de nanopartículas al 0,06% en peso depositó una concentración superficial de 9 $\mu g/cm^2$.

**Ejemplo 5: Efecto del tipo de rodillo para la aplicación de presión sobre la unión de nanopartículas de $TiO_2$**

**en PET**

Este ejemplo 5 ilustra el efecto de la rigidez del rodillo de calandro durante incrustación de las nanopartículas en el material polimérico con concentraciones variables (% en peso) de nanopartículas pulverizadas. Se usa PET como material polimérico y la temperatura de placa caliente se ajusta a 190ºC. Se midieron nanopartículas como retención en porcentaje mediante técnicas de caracterización. Se midió PET para determinar la retención de nanopartículas después de 10 ciclos de lavado (incluyendo un ciclo de prelavado) de una máquina de colada doméstica, usando la norma BS EN ISO 6330-2000 como metodología. Se presenta en los resultados que para todas las concentraciones de nanopartículas, su retención en PET después de 10 ciclos de lavado usando un rodillo de calandro de algodón sobre un rodillo de acero para la incrustación es más eficaz (figura 27).

Nanopartículas de $TiO_2$ de Degussa Aerosil W741X depositadas sobre material de PET.

Para el rodillo de acero

- Una concentración de nanopartículas al 0,5% en peso depositó una concentración superficial de 15 $\mu g/cm^2$.
- Una concentración de nanopartículas al 0,25% en peso depositó una concentración superficial de 11 $\mu g/cm^2$.
- Una concentración de nanopartículas al 0,15% en peso depositó una concentración superficial de 10 $\mu g/cm^2$.
- Una concentración de nanopartículas al 0,06% en peso depositó una concentración superficial de 7 $\mu g/cm^2$.

Para el rodillo de algodón

- Una concentración de nanopartículas al 0,5% en peso depositó una concentración superficial de 20 $\mu g/cm^2$.
- Una concentración de nanopartículas al 0,25% en peso depositó una concentración superficial de 16 $\mu g/cm^2$.
- Una concentración de nanopartículas al 0,15% en peso depositó una concentración superficial de 14 $\mu g/cm^2$.
- Una concentración de nanopartículas al 0,06% en peso depositó una concentración superficial de 9 $\mu g/cm^2$.

**Ejemplo 6: Efecto de la temperatura aplicada normalizada con respecto a la ventana de temperatura ($T_m$-$T_g$) sobre la unión de nanopartículas de $TiO_2$ en PET**

Este ejemplo 6 ilustra el efecto de temperatura activa ($T_a$) en función de la temperatura de fusión y transición vítrea del material polimérico. Se usa PET como material polimérico y la concentración de nanopartículas pulverizadas es del 0,25% en peso. Se midieron nanopartículas como retención en porcentaje mediante técnicas de caracterización. Se midió PET para determinar la retención de nanopartículas después de 10 y 40 ciclos de lavado (incluyendo un ciclo de prelavado) de una máquina de colada doméstica, según la norma BS EN ISO 6330-2000. Se presentó en los resultados que la temperatura activa de incrustación tiene un efecto sobre la retención de nanopartículas en el PET después de 10 y 40 ciclos de colada (figura 28).

**Ejemplo 7: Efecto sobre diferentes polímeros termoplásticos**

Este ejemplo ilustra el efecto de temperatura de incrustación de nanopartículas sobre dos materiales poliméricos comercialmente disponibles, acetato de celulosa y acrílico. La concentración de nanopartículas pulverizadas es del 0,25% en peso. Se midieron nanopartículas como retención en porcentaje mediante técnicas de caracterización. Se midió PET para determinar la retención de nanopartículas después de 10 ciclos de lavado (incluyendo un ciclo de prelavado) de una máquina de colada doméstica, usando la norma BS EN ISO 6330-2000 como metodología. Se presentó en los resultados que la temperatura activa de incrustación tiene un efecto sobre la retención de nanopartículas en tanto acetato de celulosa como material acrílico después de 10 ciclos de colada (figura 29).

**Ejemplo 8: Datos microbianos sobre materiales textiles cargados con $TiO_2$ y Ag-$TiO_2$ (mediante NanoPreg) en función de ciclos de lavado (0,1 (prelavado), 10, 40)**

Se realizaron pruebas antimicrobianas usando la cepa clínica resistente a meticilina *Staphylococcus aureus* K 324 (MRSA), *Escherichia coli* PA 170, muestras de tejido impregnadas con $TiO_2$ a concentraciones del 0,15% y el 0,5%, después de 0, 1, 10 y 40 ciclos de lavado y tejidos cargados con Ag·$TiO_2$ (concentración como antes), después de 0,

1 y 10 ciclos de lavado.

Las muestras inoculadas con bacterias se sometieron a irradiación UVA con una lámpara de Wood a $\lambda$ = 365 nm, GP = 1,5 mW/cm$^2$, el tiempo de irradiación de 40 y 60 min para muestras de $TiO_2$, 20 y 40 min para muestras de Ag·$TiO_2$. Se mantuvieron los sistemas análogos en la oscuridad. Se ha realizado prueba antimicrobiana adicional de referencia para tejido libre de $TiO_2$ de PET iluminado en las condiciones anteriores. Tras la exposición, los cultivos se diluyeron con PBS y se propagaron sobre placas de TSA. Se contaron las unidades formadoras de colonias tras la incubación durante 24-48 h a 37ºC. Se calculó el porcentaje de reducción de bacterias (R) tal como sigue:

$$R=100\ (C-A)/C$$

Cuando *A* se refiere al número de microorganismos recuperados de las muestras de tejido inoculadas, tratadas, incubadas durante 20, 40, 60 min bajo UVA o mantenidas en la oscuridad. *C* es el número de las células recuperadas de las muestras de tejido tratadas y no tratadas inoculadas, inmediatamente después de la inoculación (en el momento '0') según el método de prueba de AATCC 100-2004, en modificación. (*Colorists, A.A.T.C.a., *Antibacterial Finishes on Textile Materials: Assessment of,* in *AATCC Technical Manual.* 2004: Research Triangle Park, NC).

Se mantiene la reducción de población de MRSA en contacto con los materiales textiles cargados con $TiO_2$ al 0,15%, al 0,25% y al 0,5% por encima del 50%, tras la exposición a UVA durante 40 y 60 min.

Este efecto se observa para tanto muestras sin lavar como muestras después de 1, 10 y 40 ciclos de lavado (figura 30a-c). Se observa una actividad bactericida muy buena (el 100% de reducción) de tejidos sin lavar, impregnados con el 0,15% y el 0,5% de Ag-$TiO_2$, frente a población de MRSA. Después de 1 y 10 ciclos de lavado, este efecto disminuye gradualmente (figura 31a-b). La población de *E. coli* se reduce completamente (100%) sólo después del contacto con tejidos sin lavar con Ag-$TiO_2$, en ambas concentraciones (figura 32a-b).

**REIVINDICACIONES**

1. Material polimérico que comprende una o más nanopartículas incrustadas en una capa superficial de una única superficie de dicho material, comprendiendo dicha capa un grosor menor que o igual al diámetro de dicha nanopartícula,

en el que dichas nanopartículas son microbicidas o comprenden un agente microbicida y

en el que la concentración superficial de las nanopartículas es de desde 1 hasta 200 $\mu g/cm^2$.

2. Material polimérico según la reivindicación 1, en el que dicho agente microbicida comprende una formulación a base de metal, y en el que dicha formulación a base de metal comprende oro, cobre, zinc, hierro, plata, titanio o un elemento de tierras raras.

3. Material polimérico según la reivindicación 2, en el que dichas nanopartículas microbicidas actúan como agente fotocatalítico, y en el que dicho agente fotocatalítico se activa mediante radiación en el rango de radiación de infrarrojo cercano a visible, o mediante radiación en el rango ultravioleta o está en el rango visible.

4. Material polimérico según la reivindicación 3, en el que dicho agente fotocatalítico comprende una formulación a base de metal, y en el que dicha formulación a base de metal comprende $TiO_2$, $Ag_2O$, Ag-$TiO_2$, ZnO, $Fe_2O_3$, $ZnFe_2O_4$, $CeO_2$, $La_2O_3$, $Eu_2O_3$, $SiO_2$, $Fe_2O_3$, $TiO_2$, o una combinación de los mismos.

5. Material polimérico según la reivindicación 1, en el que dichas nanopartículas forman una parte de una disolución micelar, un coloide o una disolución de precursor.

6. Material polimérico según la reivindicación 1, en el que dicho material polimérico es un polímero termoplástico que se selecciona del grupo que consiste en rayón de celulosa, acetato de celulosa, poliéster, poliamida, poliuretano, poliurea, acrílico, olefina, aramida, Azlon, modacrílico, novoloid, nitrilo, aramida, spandex, polímero de vinilo, vinal, vinyon, y combinaciones de los mismos.

7. Método de producción de un material polimérico incrustado con nanopartículas, comprendiendo dicho método las etapas de:

proporcionar un material polimérico que tiene al menos dos superficies;

ablandar una capa de una de dichas superficies a una profundidad suficiente para recibir e incrustar una o más nanopartículas en la capa superficial; y

depositar nanopartículas sobre la capa superficial ablandada para inmovilizar las nanopartículas en la capa superficial modificada, incluyendo dichas nanopartículas un agente microbicida,

en el que la capa superficial se altera a una profundidad menor que o igual al diámetro de las nanopartículas,

en el que la etapa de ablandamiento comprende tratamiento térmico de la capa superficial, y

en el que la etapa de deposición comprende pulverizar las nanopartículas sobre la capa superficial modificada a una velocidad suficiente para incrustar las nanopartículas en la capa superficial modificada y en el que las nanopartículas se depositan a una concentración superficial de desde 1 hasta 200 $\mu g/cm^2$.

8. Método según la reivindicación 7, que comprende además la etapa de aplicar presión a la capa superficial depositada de nanopartículas.

9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, en el que dicho agente microbicida comprende una formulación a base de metal, y en el que dicha formulación a base de metal comprende oro, cobre, zinc, hierro, plata, titanio o un elemento de tierras raras.

10. Método según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que dicho agente microbicida es un agente fotocatalítico, en el que dicho agente fotocatalítico se activa mediante radiación en el rango de radiación de infrarrojo cercano a visible, o en el que dicho agente fotocatalítico se activa mediante radiación en el rango ultravioleta, o en el que dicha radiación es radiación visible.

11. Método según la reivindicación 10, en el que dicho agente fotocatalítico comprende una formulación a base de metal, y en el que dicha formulación a base de metal comprende $TiO_2$, $Ag_2O$, Ag-$TiO_2$, ZnO, $Fe_2O_3$, $ZnFe_2O_4$, $CeO_2$, $La_2O_3$, $SiO_2$, $Fe_2O_3$, $TiO_2$ o una combinación de los mismos.

12. Método de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en el que dicha nanopartícula está compuesta por una composición micelar, coloidal o sol-gel.

13. Método de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, en el que dicho material polimérico es un polímero termoplástico, y en el que dicho polímero termoplástico se selecciona del grupo que consiste en rayón de celulosa, acetato de celulosa, poliéster, poliamida, poliuretano, poliurea, acrílico, olefina, aramida, Azlon, modacrílico, novoloid, nitrilo, aramida, spandex, polímero de vinilo, vinal, vinyon, y combinaciones de los mismos.

14. Método según la reivindicación 13, en el que dicho material polimérico es una combinación de un material sintético y uno natural.

15. Método según la reivindicación 14, en el que dicho material natural se selecciona del grupo que consiste en lana, lino, algodón, seda, combinaciones de los mismos.

**FIGURA 1**

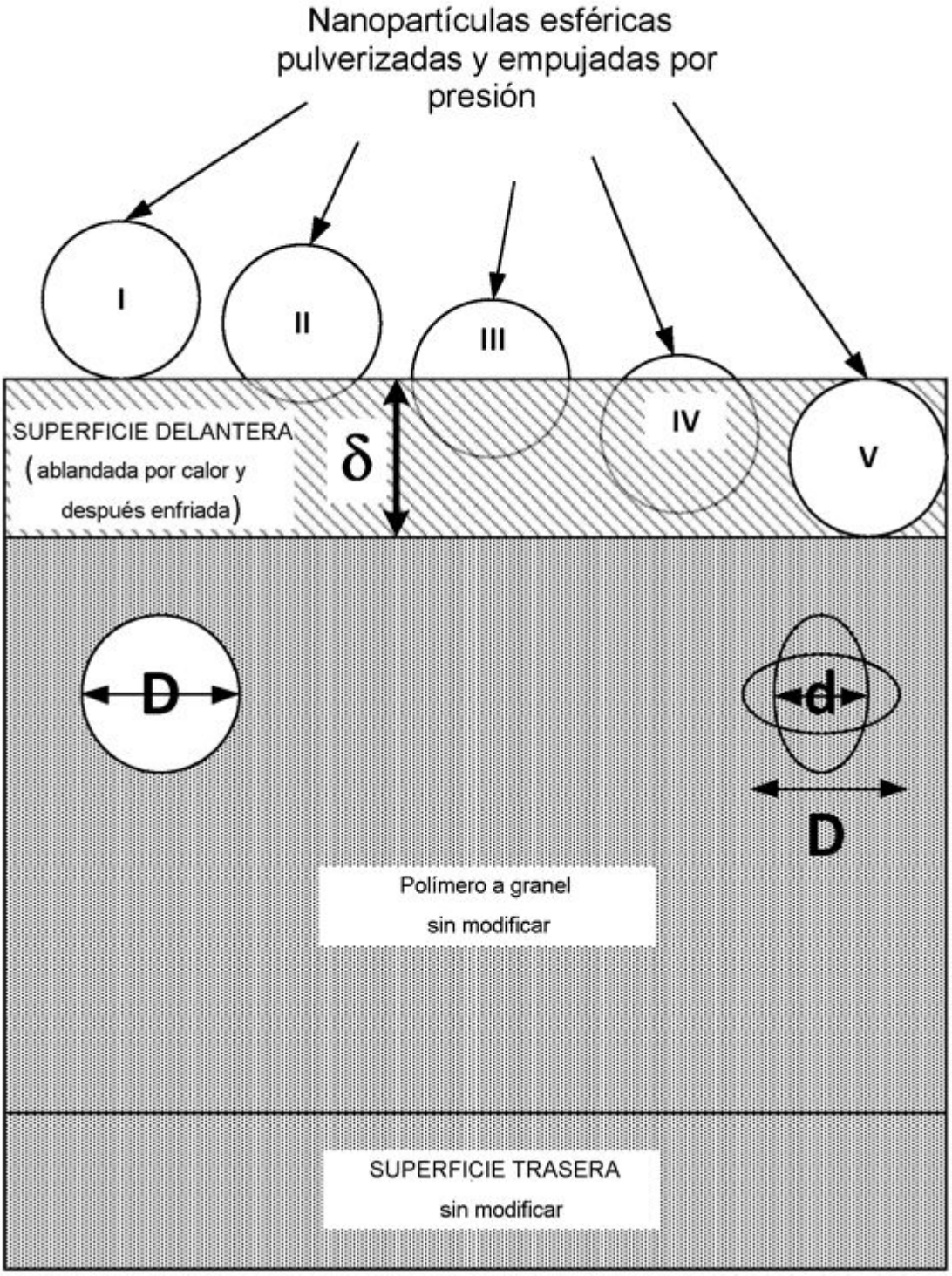

Nanopartículas esféricas pulverizadas y empujadas por presión
I
II
III
IV
V
SUPERFICIE DELANTERA
(ablandada por calor y después enfriada)
δ
D
d
D
Polímero a granel sin modificar
SUPERFICIE TRASERA
sin modificar

Figura 2

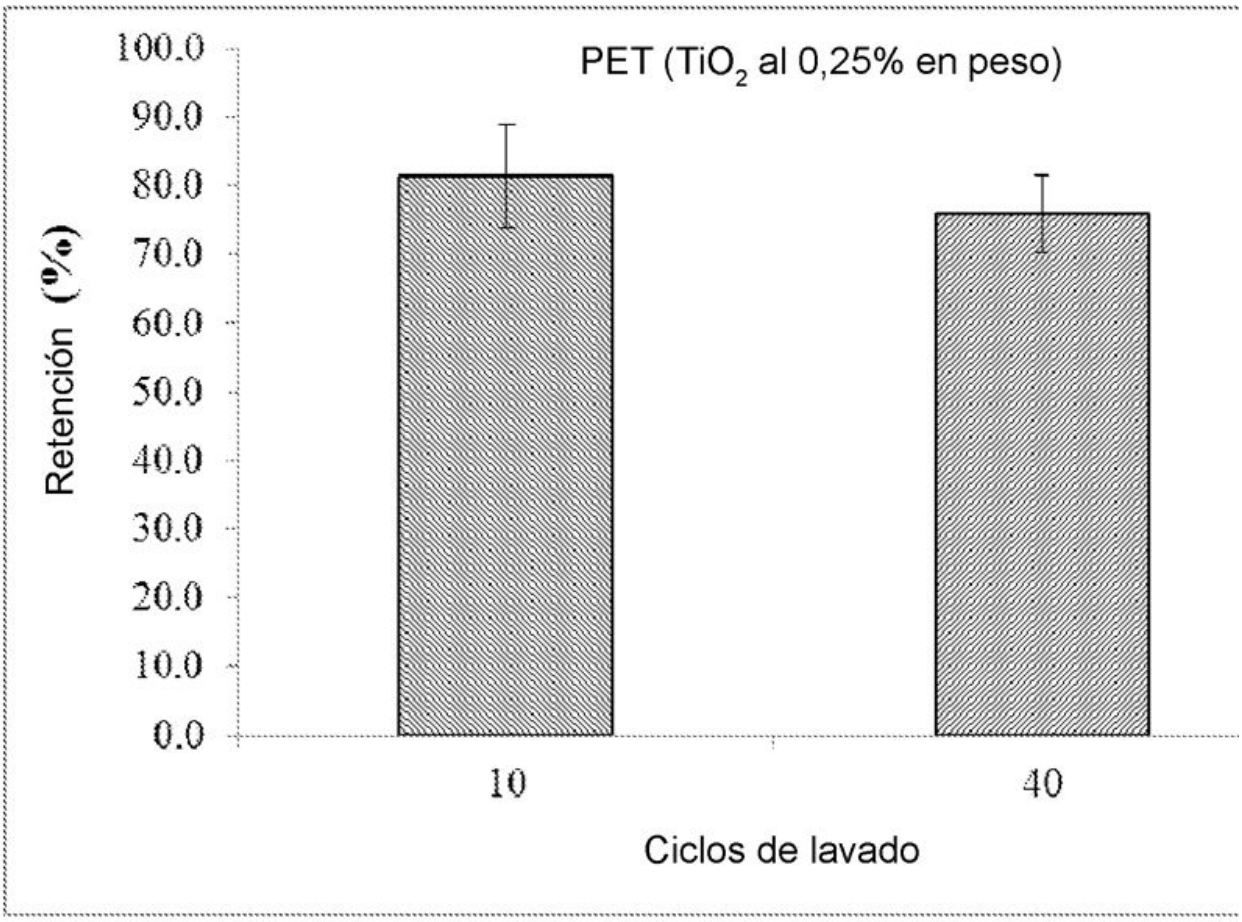

PET ($TiO_2$ al 0,25% en peso)
Retención (%)
100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
10
40
Ciclos de lavado

FIGURA 3

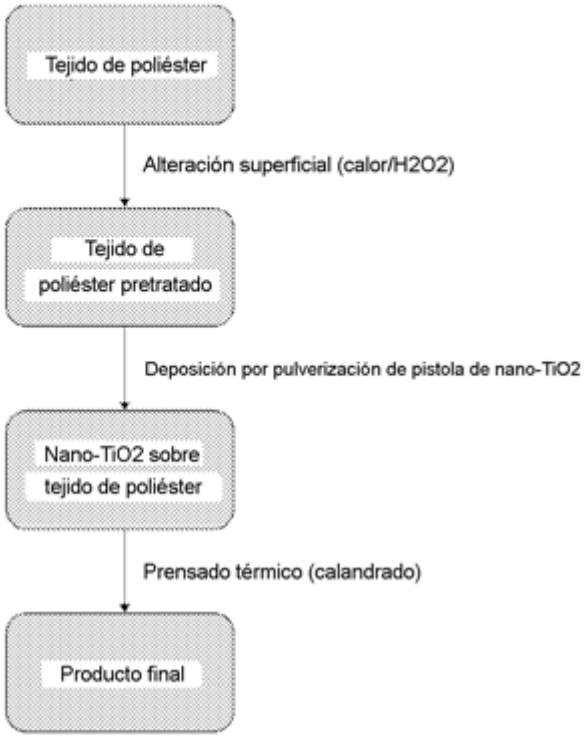



FIGURA 4

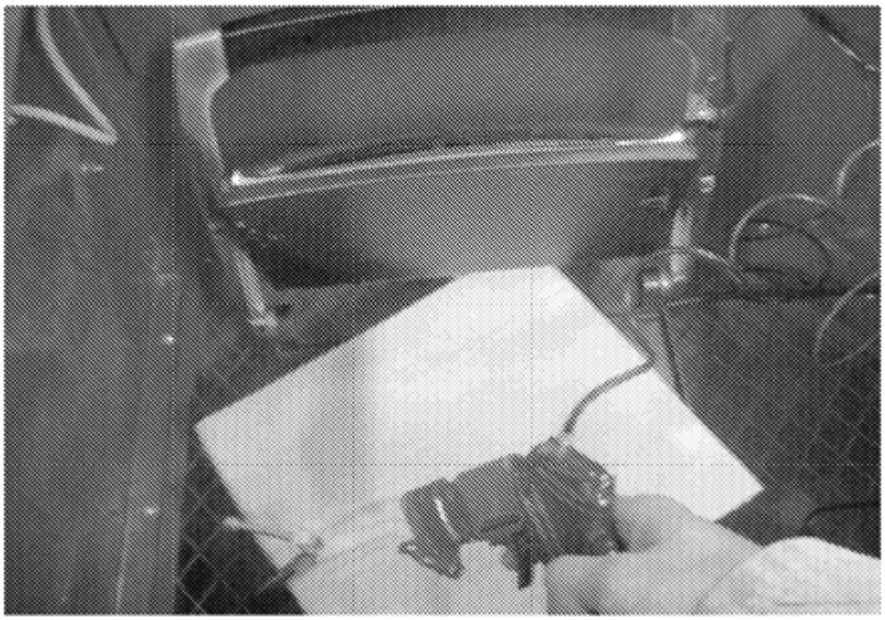


FIGURA 5

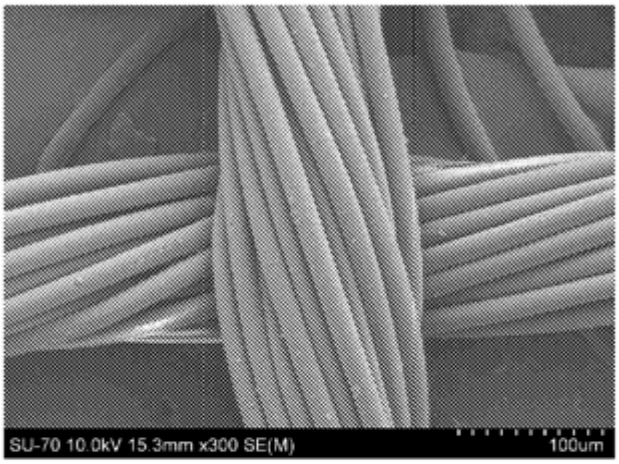



FIGURA 6

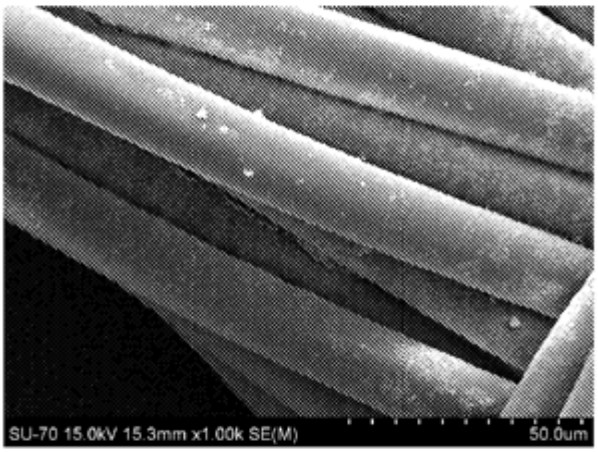



FIGURA 7

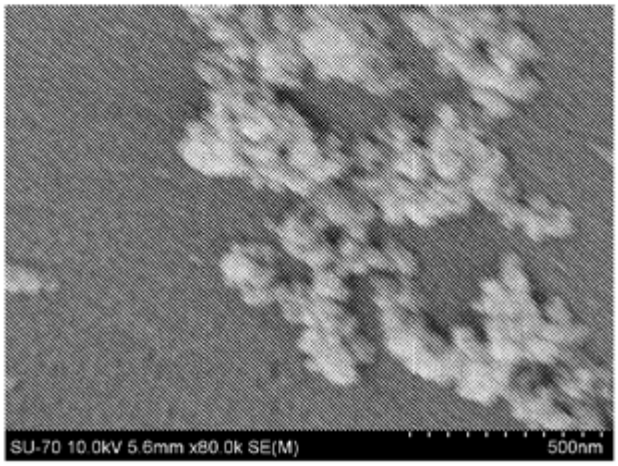


**FIGURA 8**

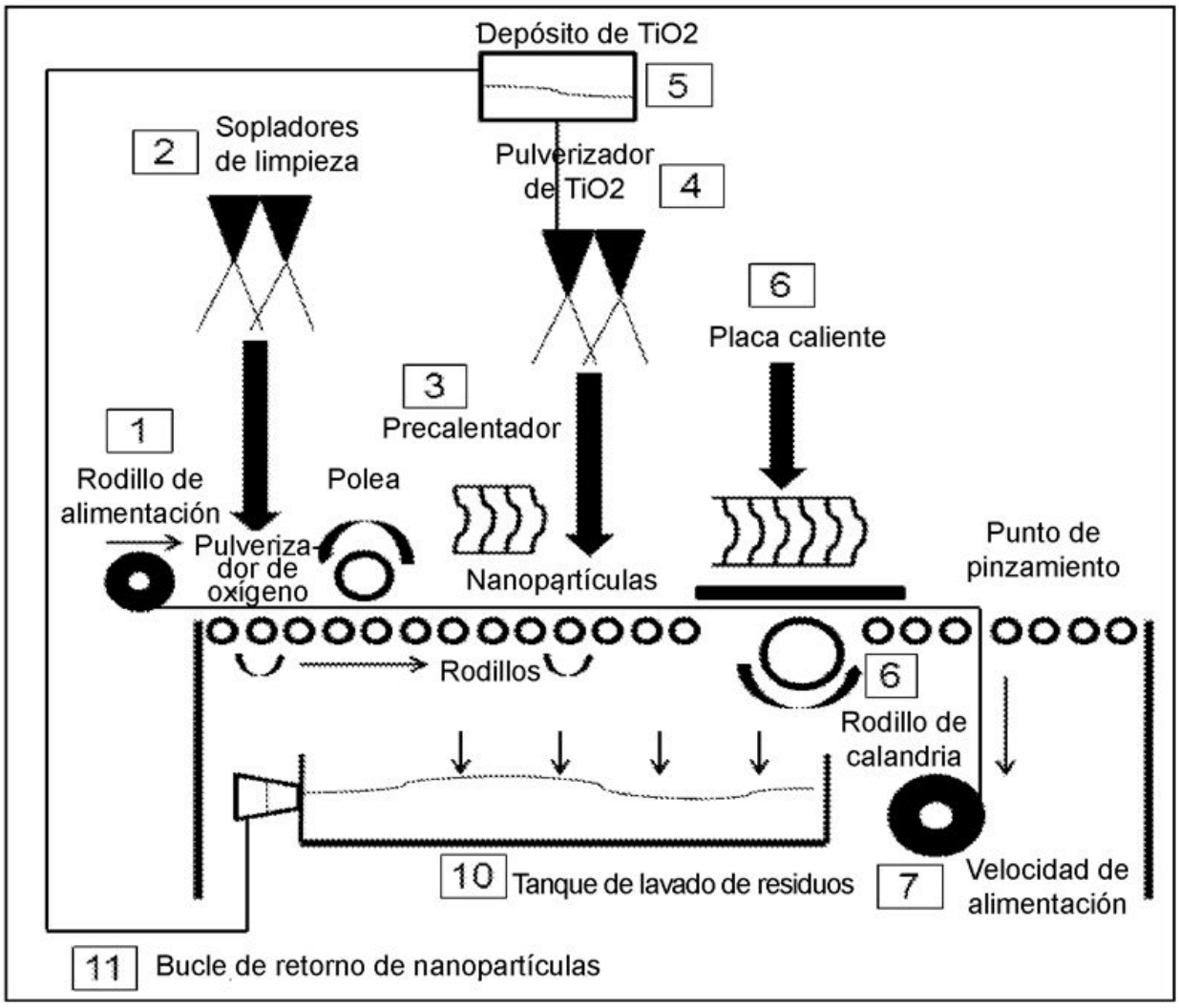

Depósito de TiO2
5
2
Sopladores de limpieza
Pulverizador de TiO2
4
6
Placa caliente
3
Precalentador
1
Rodillo de alimentación
Polea
Pulverizador de oxígeno
Nanopartículas
Punto de pinzamiento
Rodillos
6
Rodillo de calandria
10
Tanque de lavado de residuos
7
Velocidad de alimentación
11
Bucle de retorno de nanopartículas

**FIGURA 9**

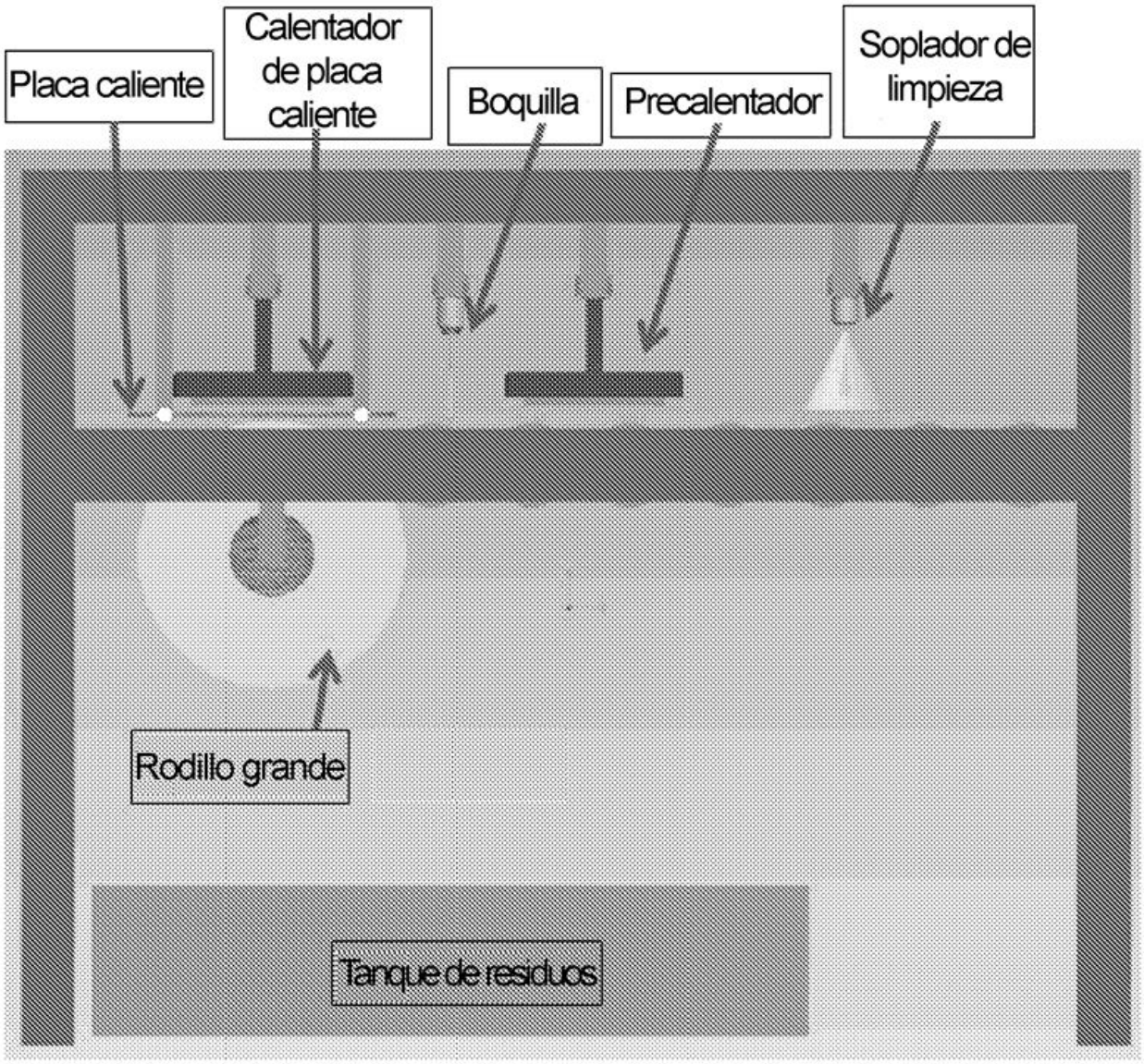

Placa caliente
Calentador de placa caliente
Boquilla
Precalentador
Soplador de limpieza
Rodillo grande
Tanque de residuos

**FIGURA 10**

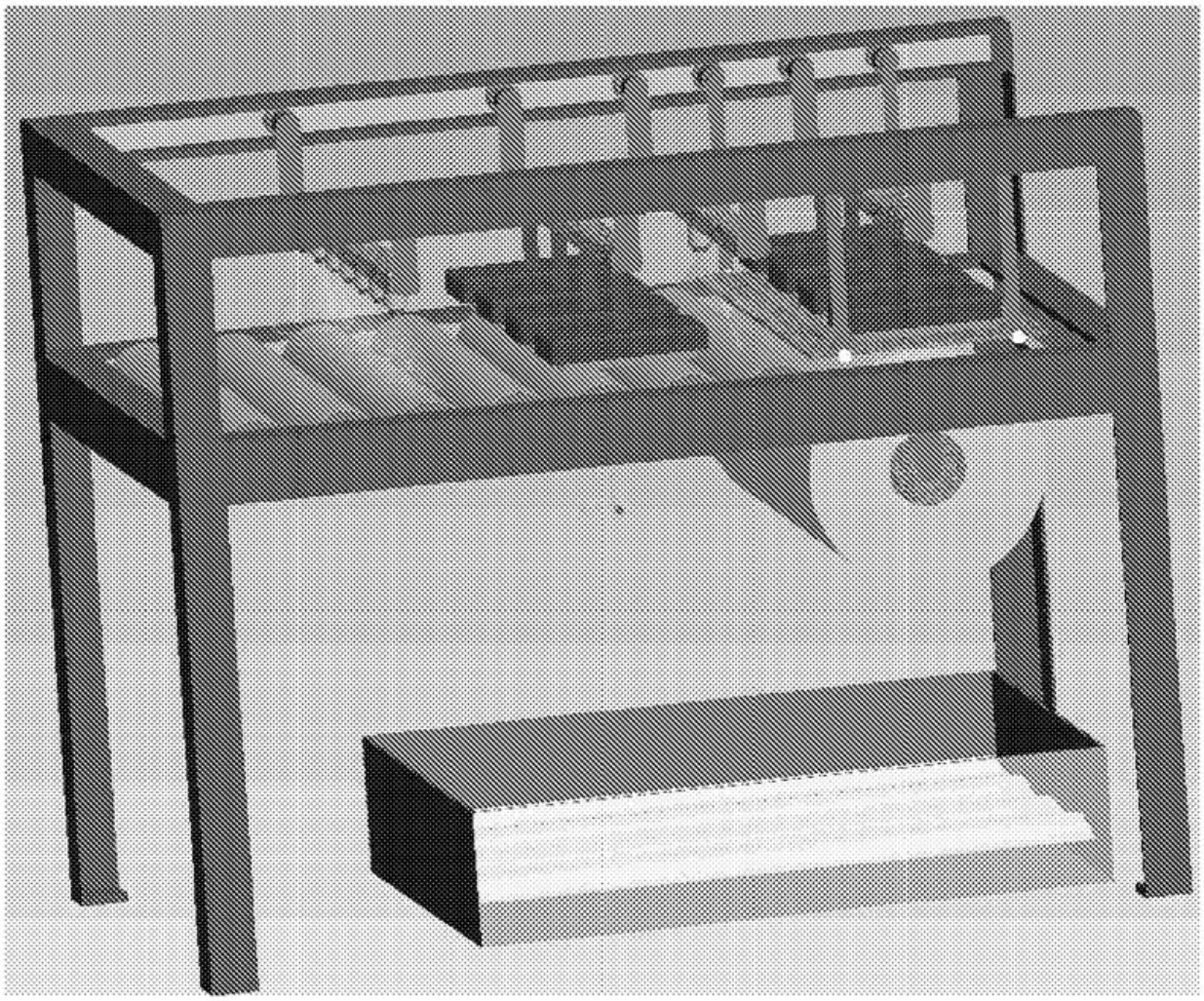


**FIGURA 11**

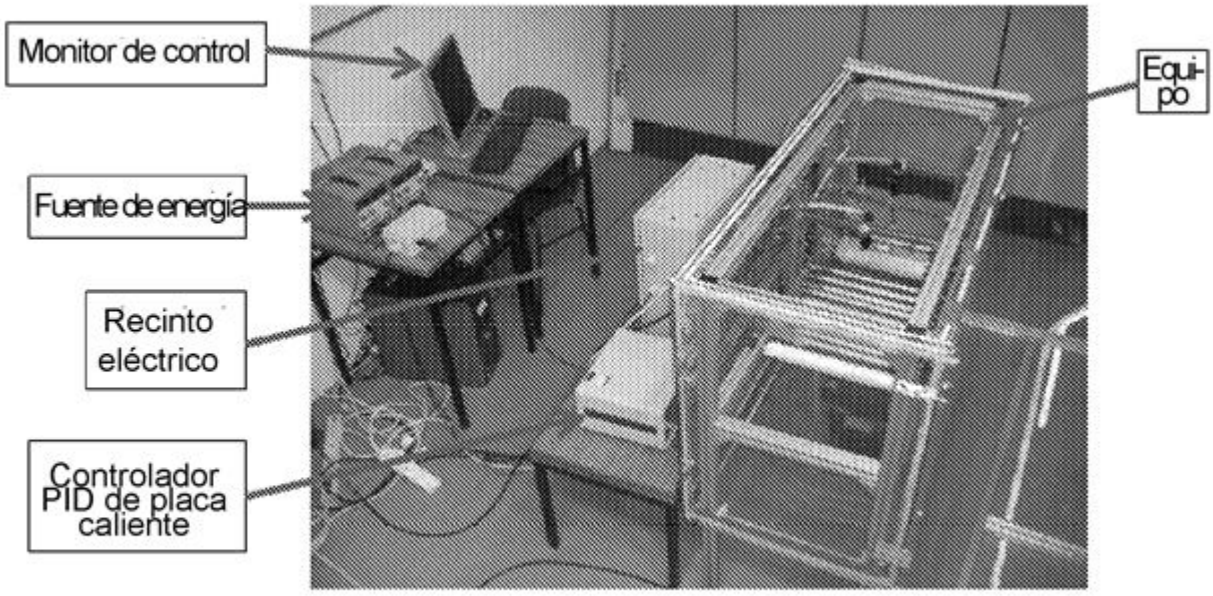



**FIGURA 12**

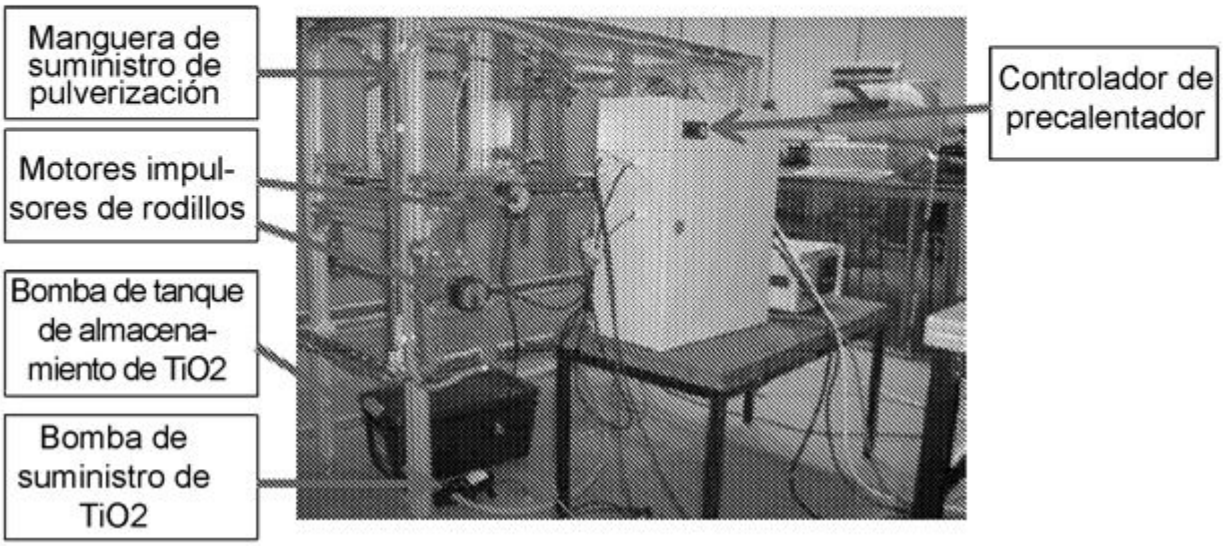


**FIGURA 13**

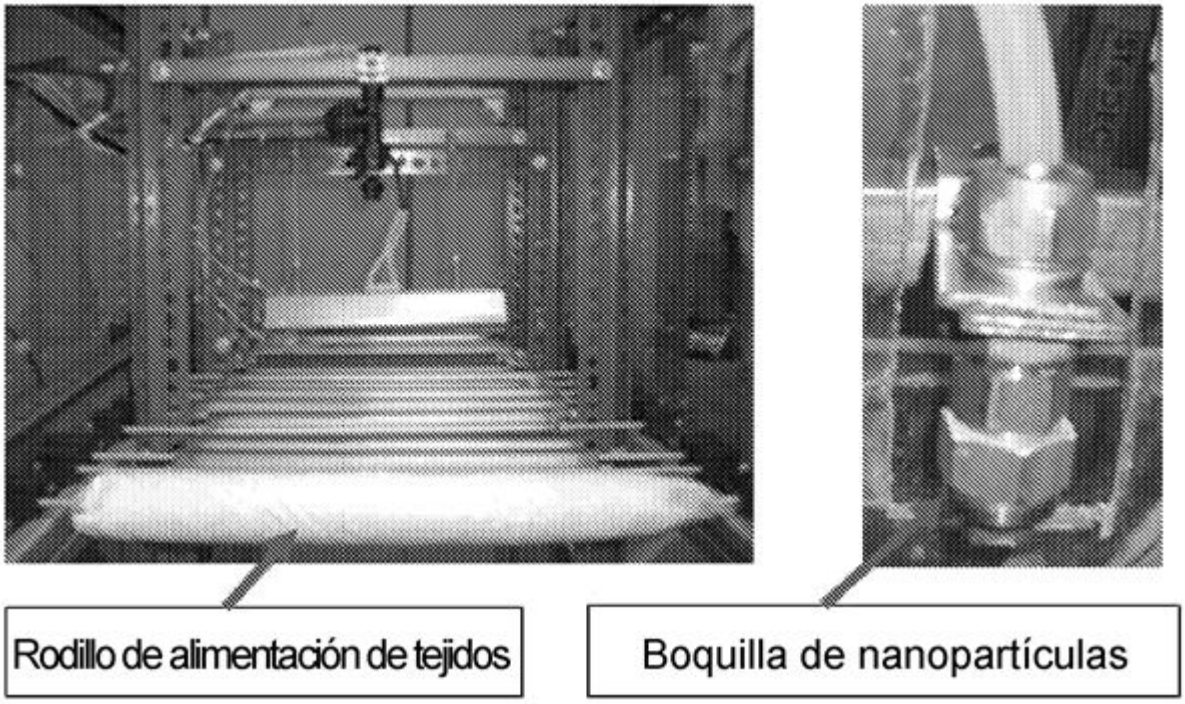



**FIGURA 14**

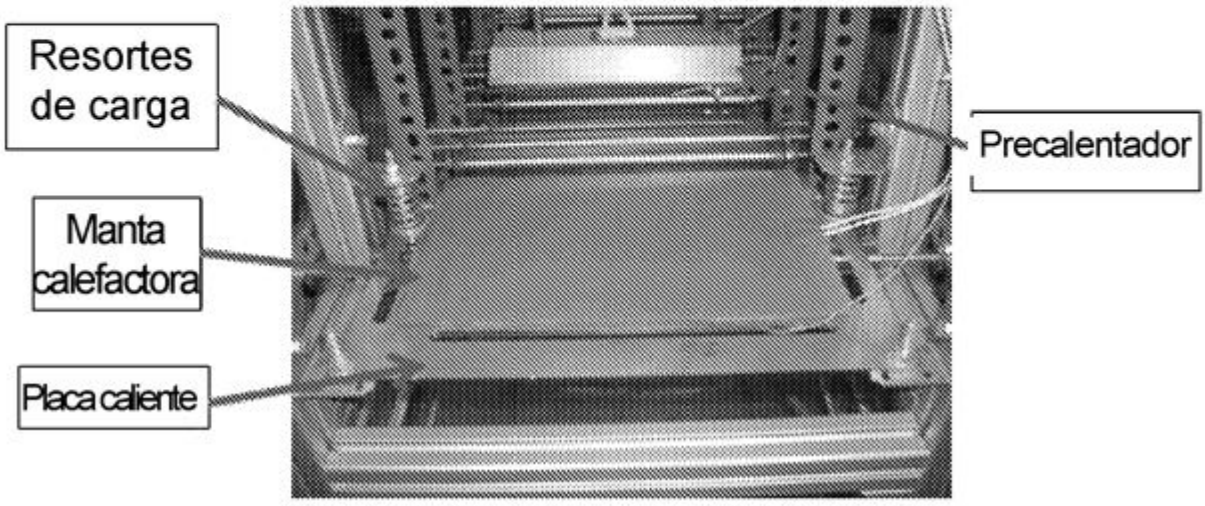


**FIGURA 15**

| Material | Material textil | Material textil | Material textil | Material textil |
|---|---|---|---|---|
| Polímero | PET | PET | Acrílico | Acetato de celulosa |
| Nanopartícula | $TiO_2$ | Ag/Ti | $TiO_2$ | $TiO_2$ |
| Concentración (% en peso) | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| Soplador de limpieza (bar) | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Velocidad de material (cm/s) | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Precalentador (ºC) | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Velocidad de flujo de boquilla pulverizadora (l/min) | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| Presión de boquilla (bar) | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| Rigidez de resorte (N/m) | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Distancia del material con respecto a la boquilla (cm) | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Temperatura de placa caliente (ºC) | 190 | 190 | 170 | 190 |

FIGURA 16

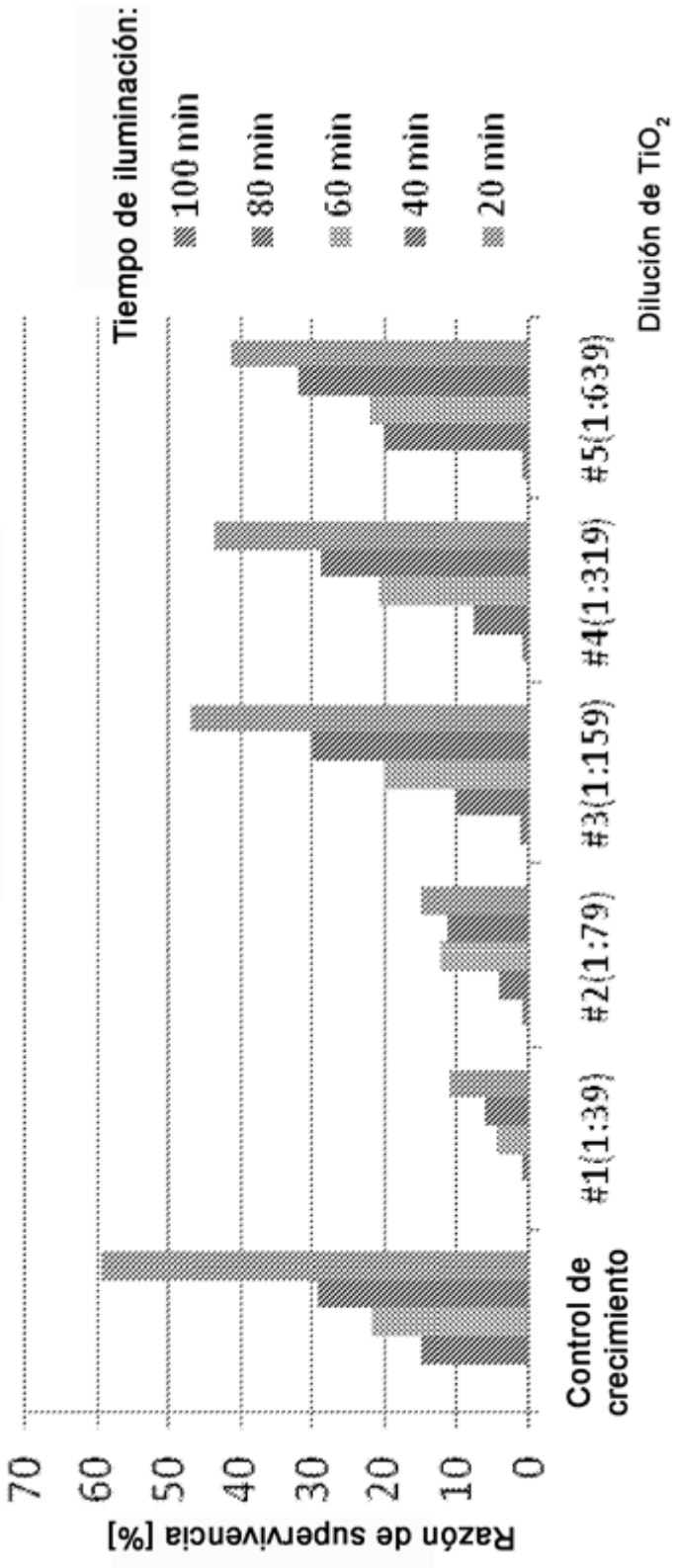

Tiempo de iluminación:
100 min
80 min
60 min
40 min
20 min
Razón de supervivencia [%]
70
60
50
40
30
20
10
0
Control de crecimiento
#1(1:39)
#2(1:79)
#3(1:159)
#4(1:319)
#5(1:639)
Dilución de TiO2

FIGURA 17

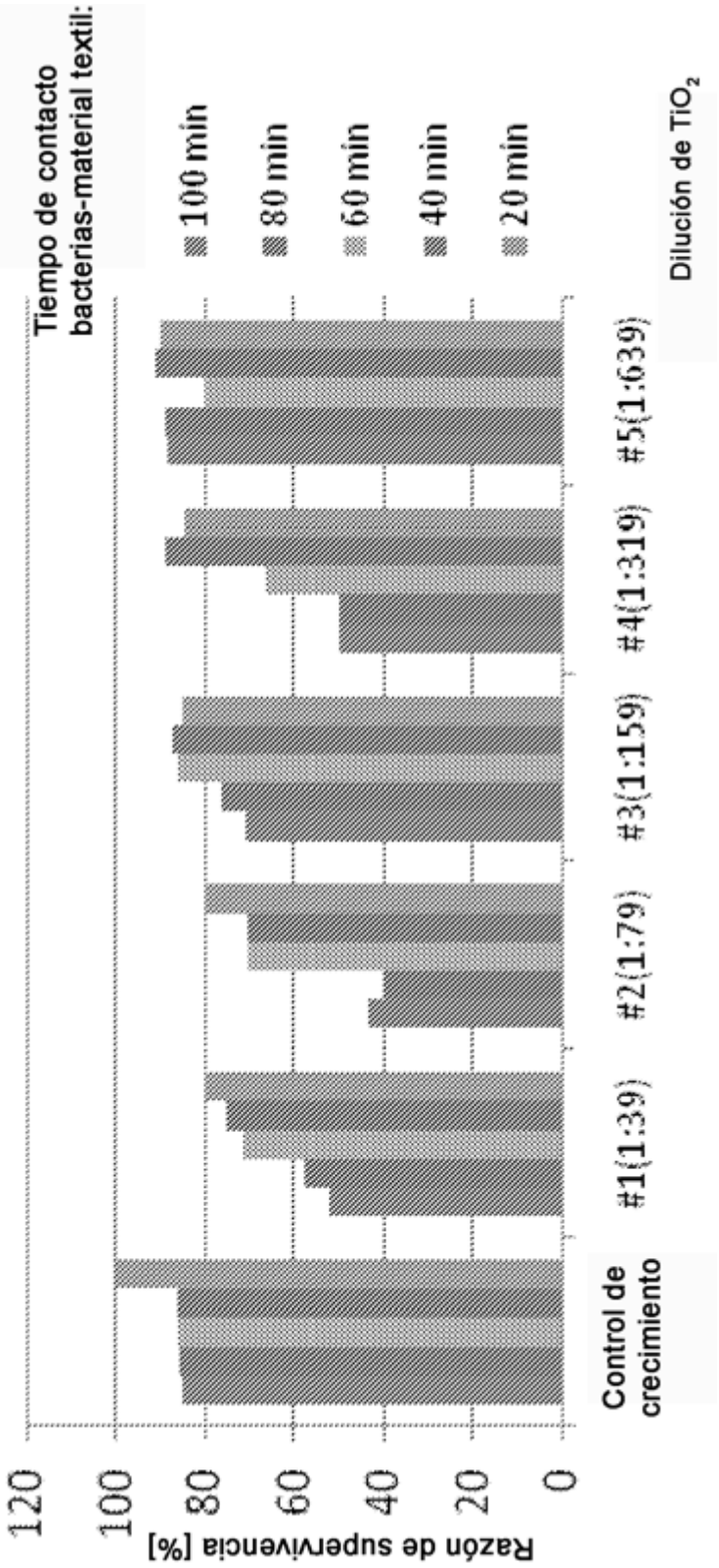

Tiempo de contacto bacterias-material textil:
100 min
80 min
60 min
40 min
20 min
Dilución de TiO2
Razón de supervivencia [%]
120
100
80
60
40
20
0
Control de crecimiento
#1(1:39)
#2(1:79)
#3(1:159)
#4(1:319)
#5(1:639)

FIGURA 18

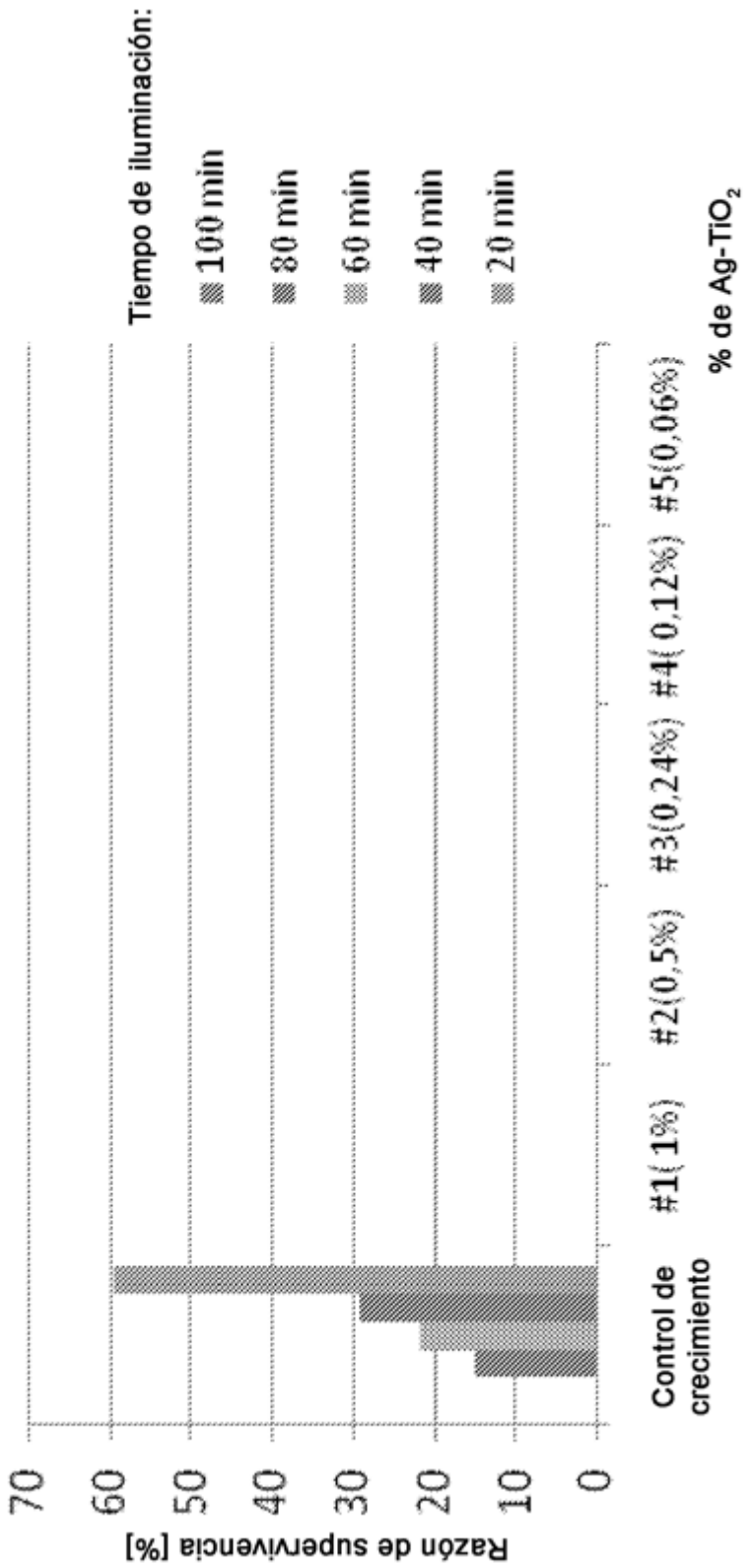

Tiempo de iluminación:
100 min
80 min
60 min
40 min
20 min
Razón de supervivencia [%]
70
60
50
40
30
20
10
0
Control de crecimiento
#1( 1%)
#2(0,5%)
#3(0,24%)
#4( 0,12%)
#5(0,06%)
% de Ag-TiO2

FIGURA 19

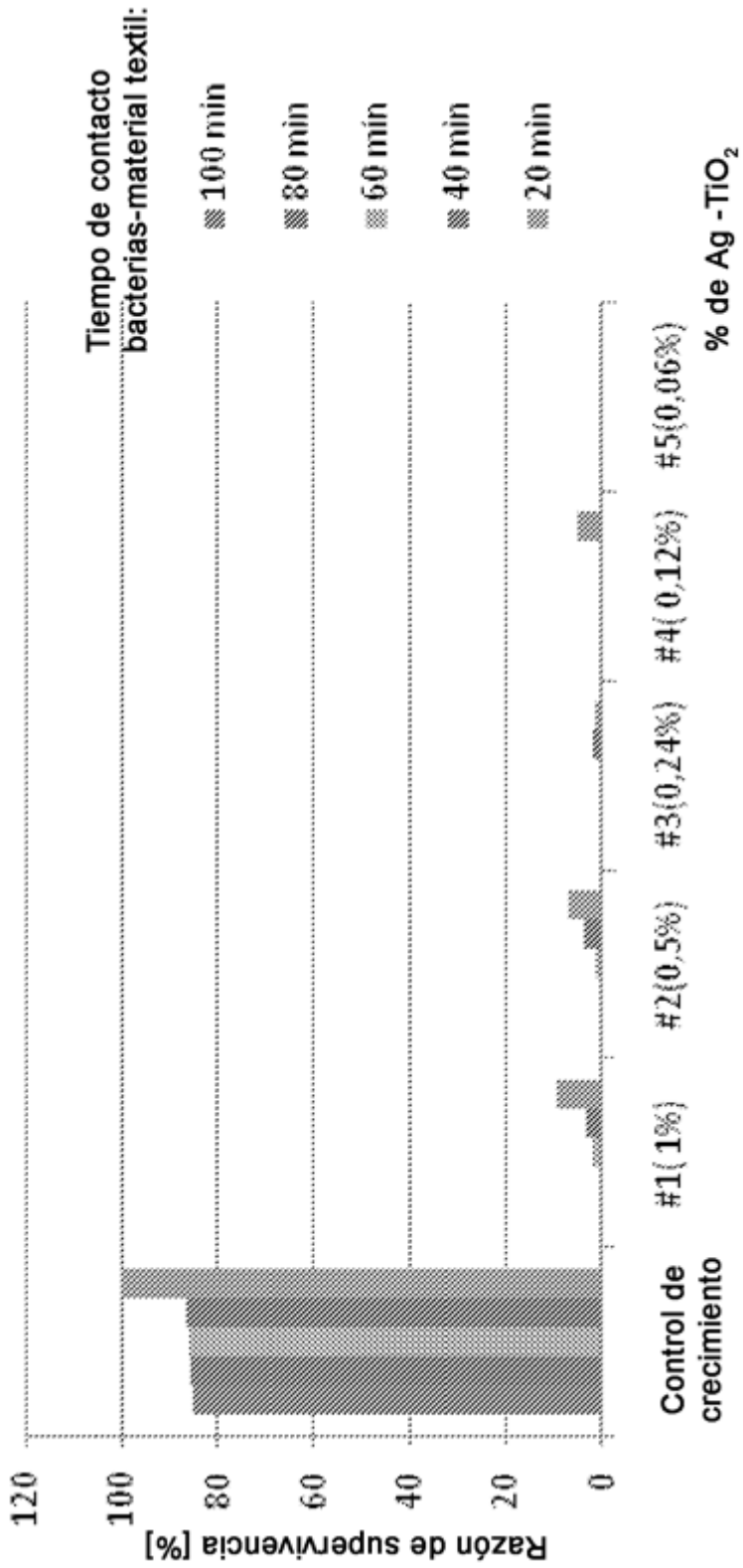

Tiempo de contacto bacterias-material textil:
100 min
80 min
60 min
40 min
20 min
Razón de supervivencia [%]
120
100
80
60
40
20
0
Control de crecimiento
#1(1%)
#2(0,5%)
#3(0,24%)
#4(0,12%)
#5(0,06%)
% de Ag -TiO2

FIGURA 20

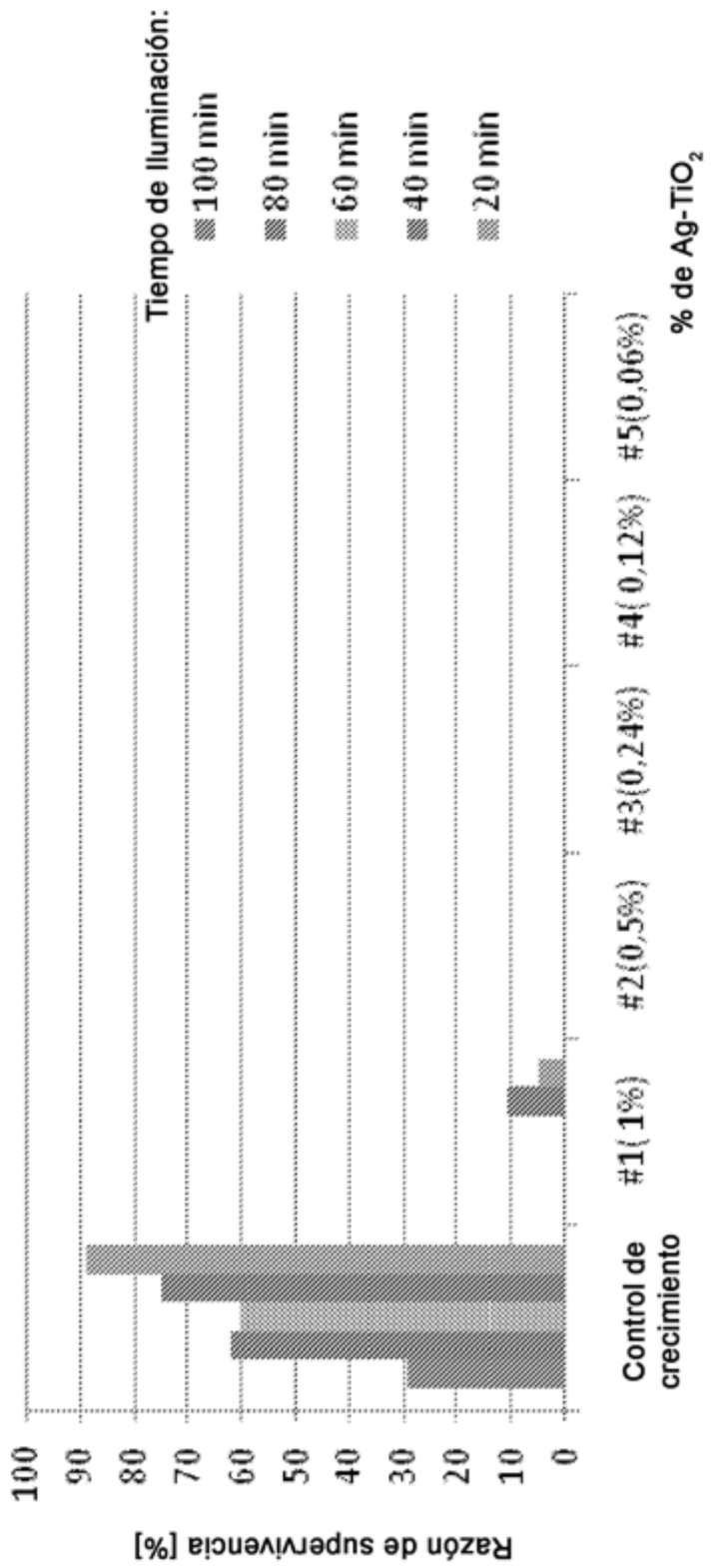

Tiempo de Iluminación:
100 min
80 min
60 min
40 min
20 min
Razón de supervivencia [%]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Control de crecimiento
#1( 1%)
#2(0,5%)
#3(0,24%)
#4( 0,12%)
#5(0,06%)
% de Ag-TiO2

FIGURA 21

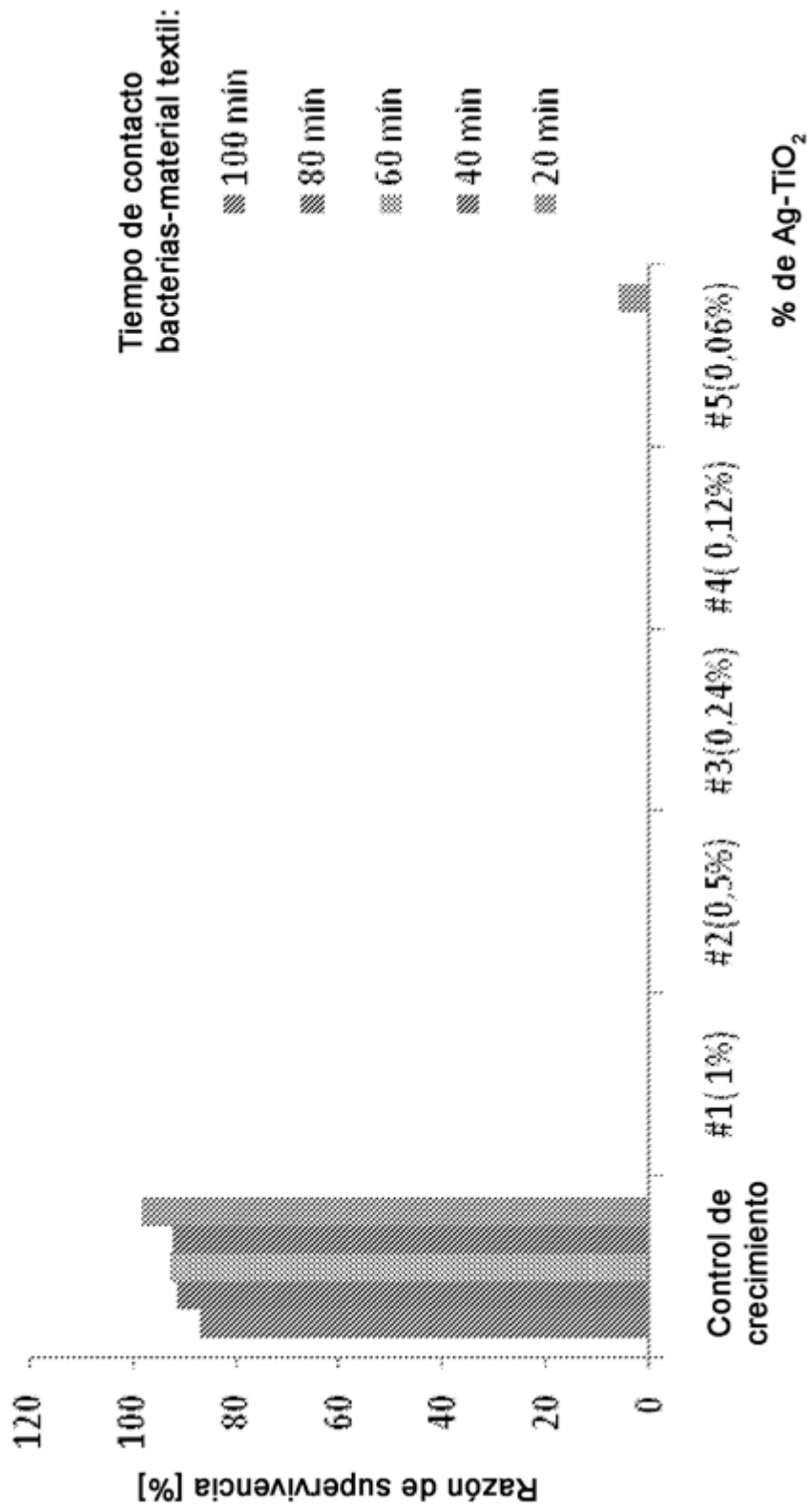

Tiempo de contacto bacterias-material textil:
100 min
80 min
60 min
40 min
20 min
Razón de supervivencia [%]
120
100
80
60
40
20
0
Control de crecimiento
#1(1%)
#2(0,5%)
#3(0,24%)
#4(0,12%)
#5(0,06%)
% de Ag-TiO2

FIGURA 22

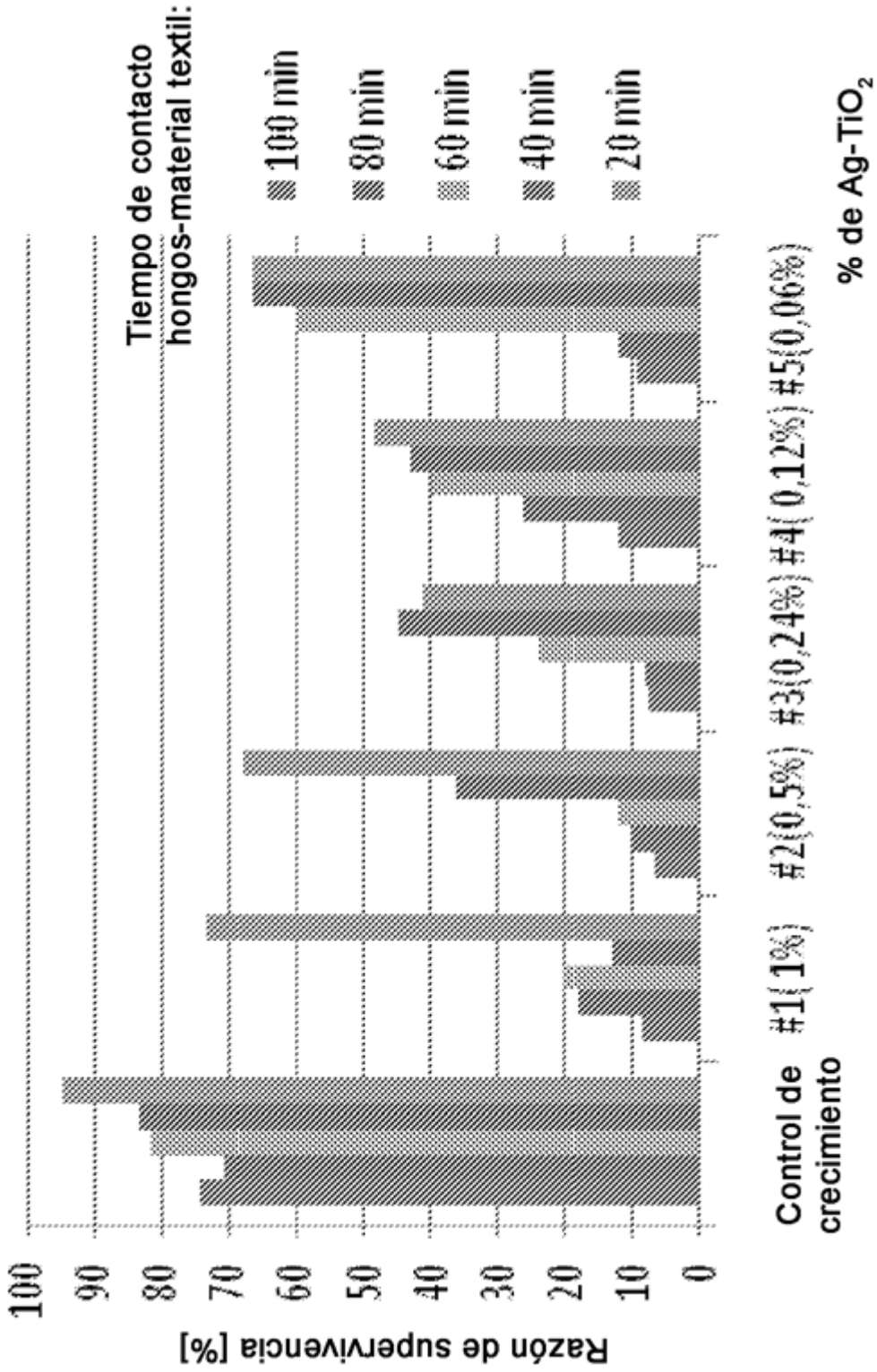

Tiempo de contacto hongos-material textil:
100 min
80 min
60 min
40 min
20 min
Razón de supervivencia [%]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Control de crecimiento
#1(1%)
#2(0,5%)
#3(0,24%)
#4(0,12%)
#5(0,06%)
% de Ag-TiO2

FIGURA 23

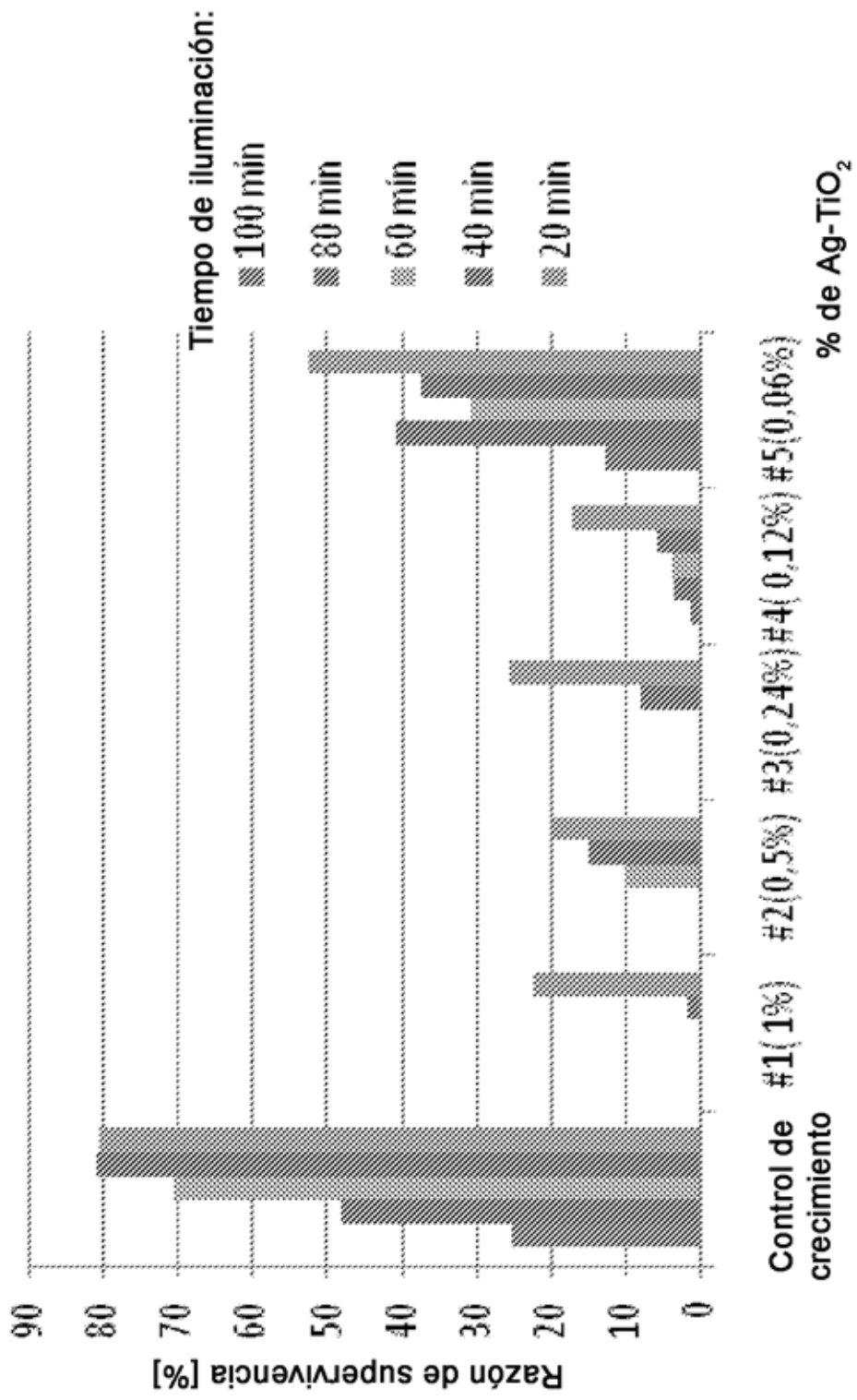

Tiempo de iluminación:
100 min
80 min
60 min
40 min
20 min
Razón de supervivencia [%]
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Control de crecimiento
#1(1%)
#2(0,5%)
#3(0,24%)
#4(0,12%)
#5(0,06%)
% de Ag-TiO2

FIGURA 24

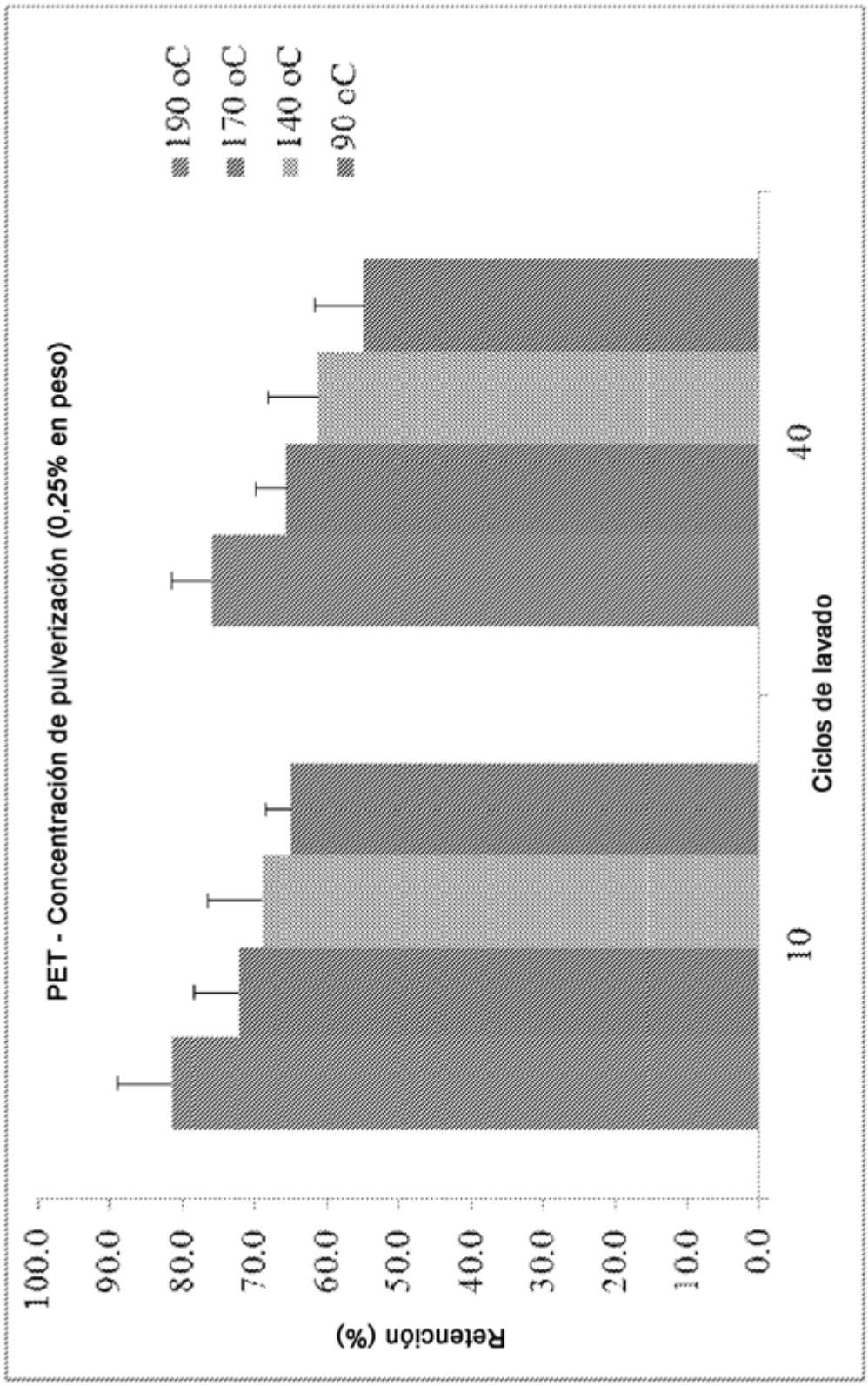

PET - Concentración de pulverización (0,25% en peso)
190 oC
170 oC
140 oC
90 oC
100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
Retención (%)
10
40
Ciclos de lavado

FIGURA 25

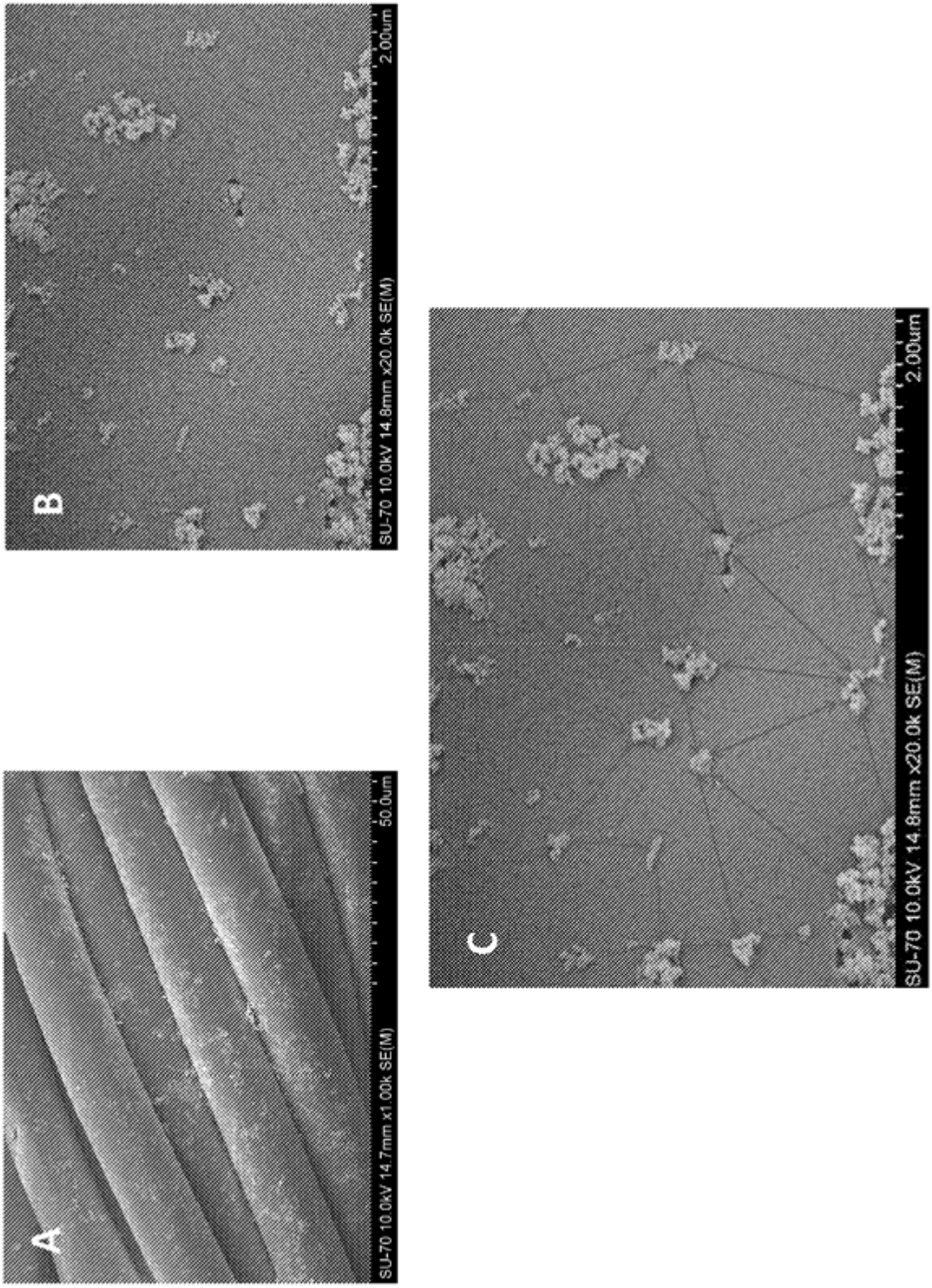

A
SU-70 10.0kV 14.7mm x1.00k SE(M)
50.0um
B
SU-70 10.0kV 14.8mm x20.0k SE(M)
2.00um
C
SU-70 10.0kV 14.8mm x20.0k SE(M)
2.00um

FIGURA 26

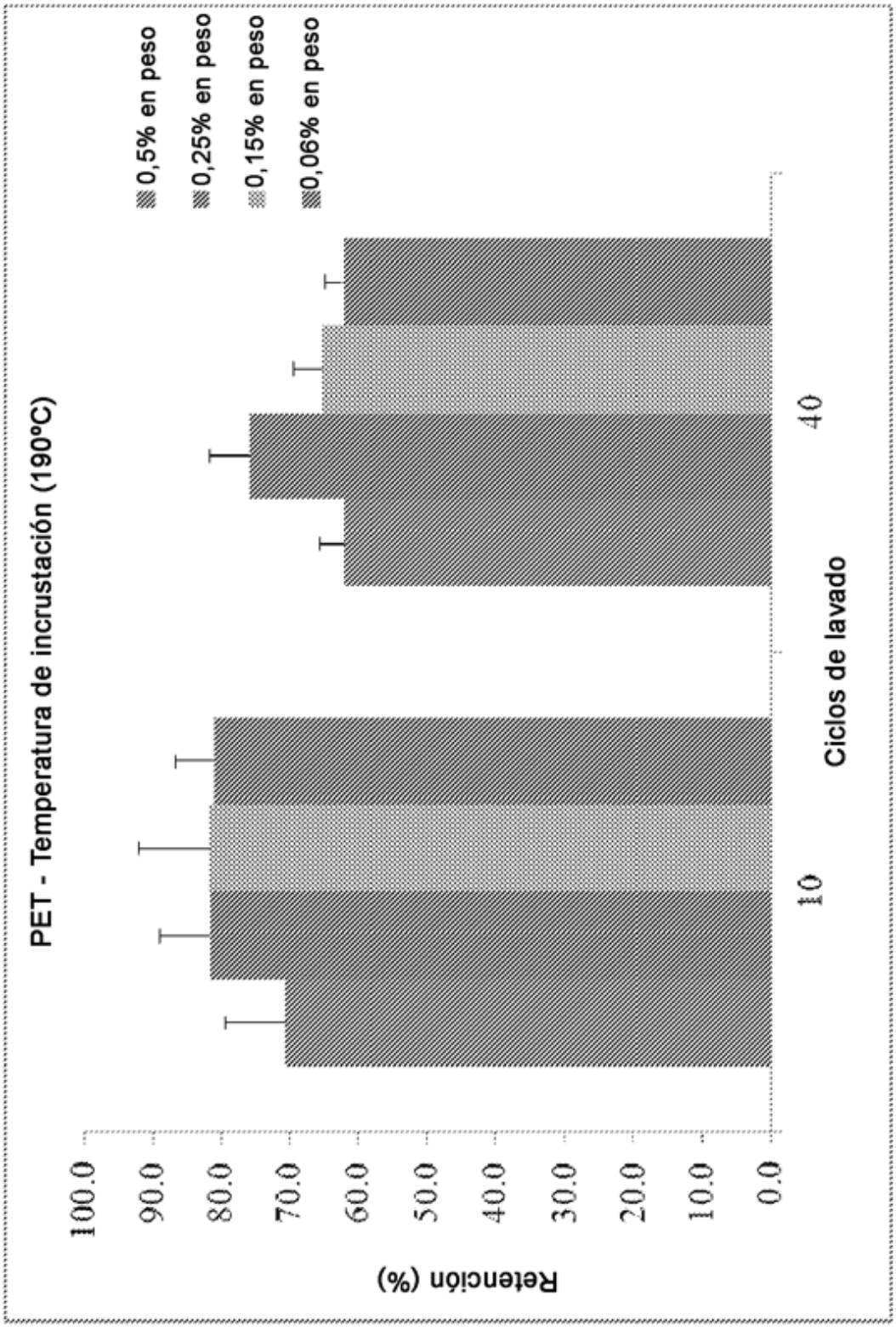

PET - Temperatura de incrustación (190ºC)
0,5% en peso
0,25% en peso
0,15% en peso
0,06% en peso
100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
Retención (%)
10
40
Ciclos de lavado

FIGURA 27

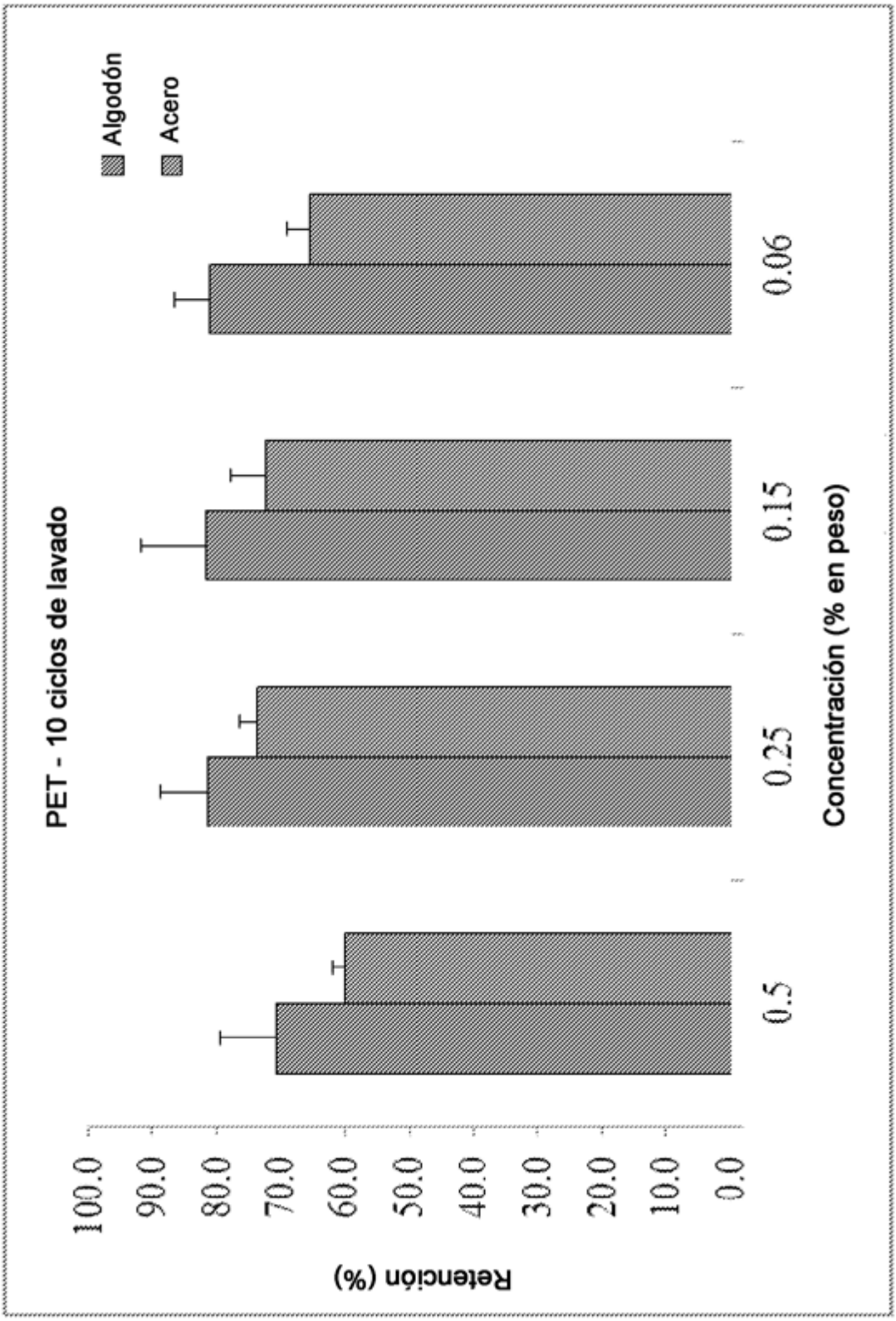

PET - 10 ciclos de lavado
Algodón
Acero
Retención (%)
100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
0.5
0.25
0.15
0.06
Concentración (% en peso)

FIGURA 28

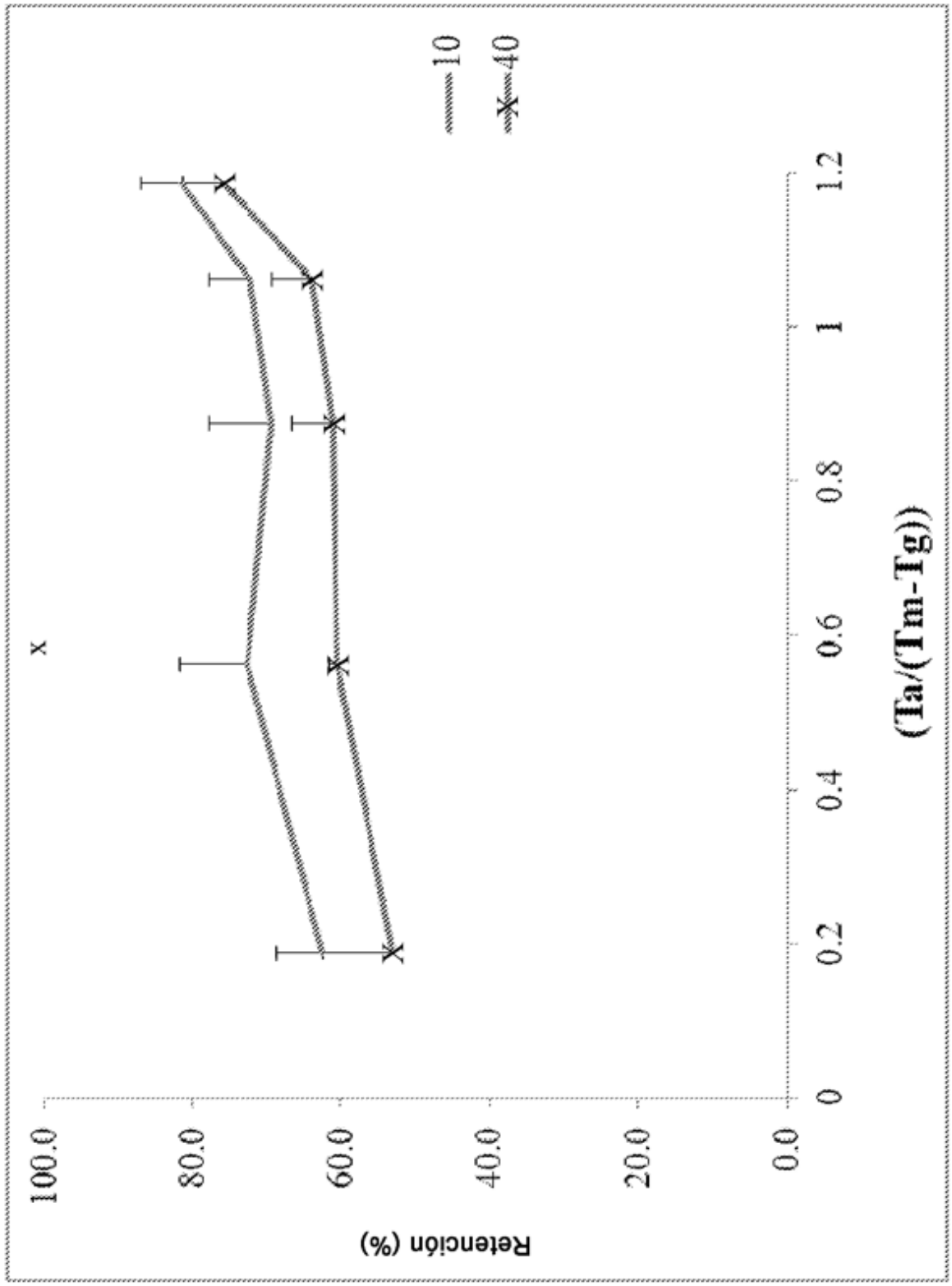


FIGURA 29

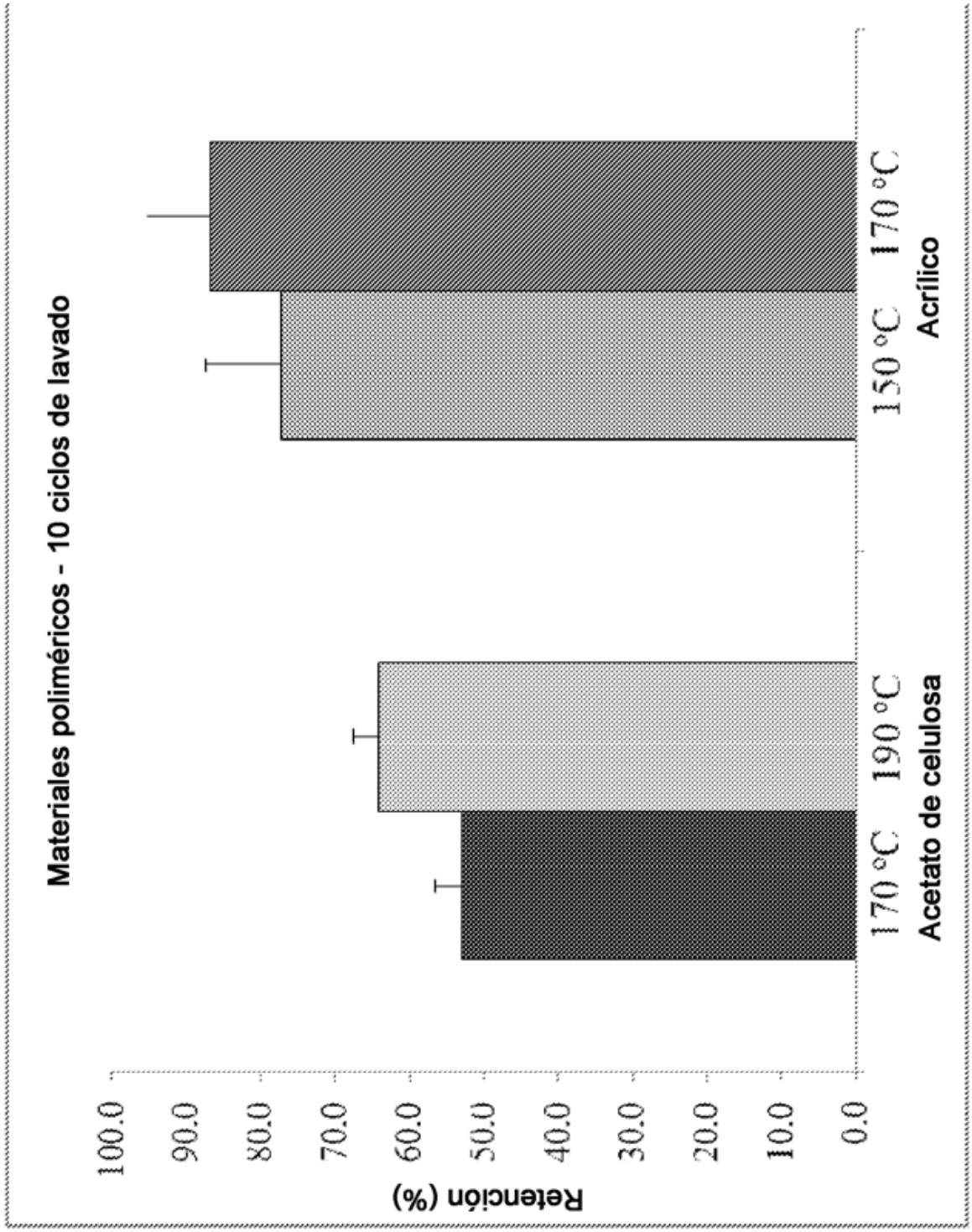

Materiales poliméricos - 10 ciclos de lavado
Retención (%)
100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
170 °C
190 °C
Acetato de celulosa
150 °C
170 °C
Acrílico

FIGURA 30A

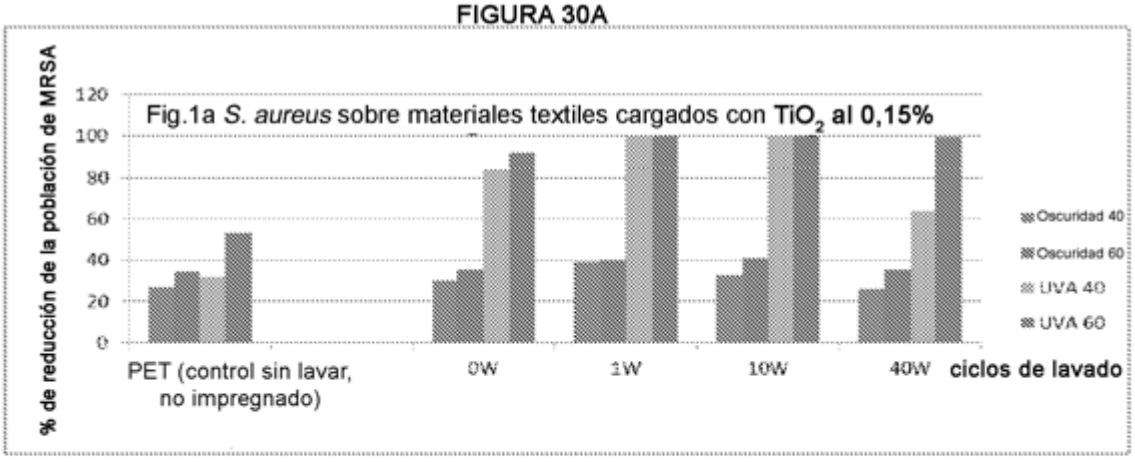



FIGURA 30B

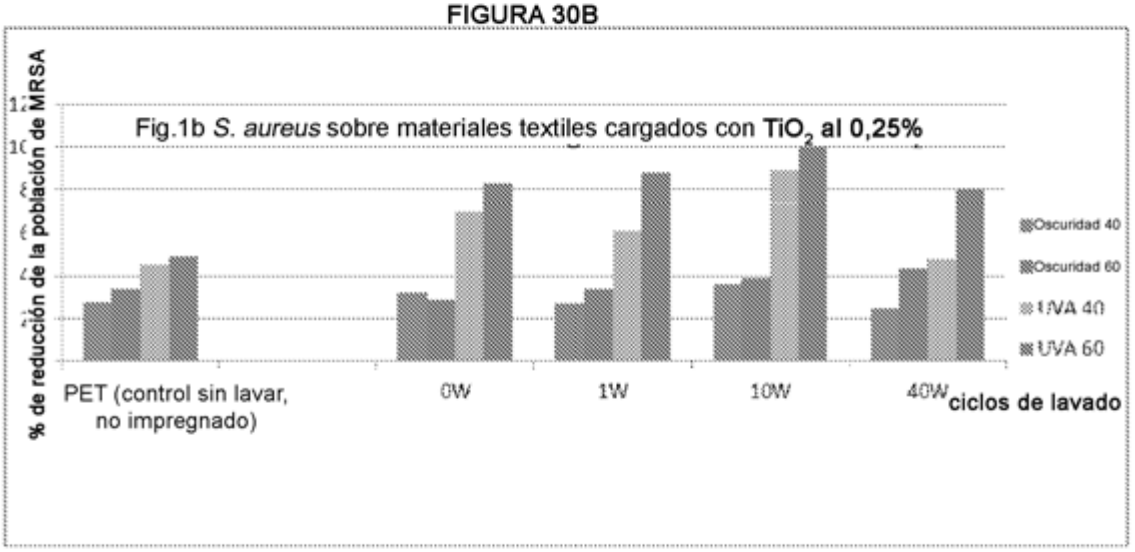



FIGURA 30C

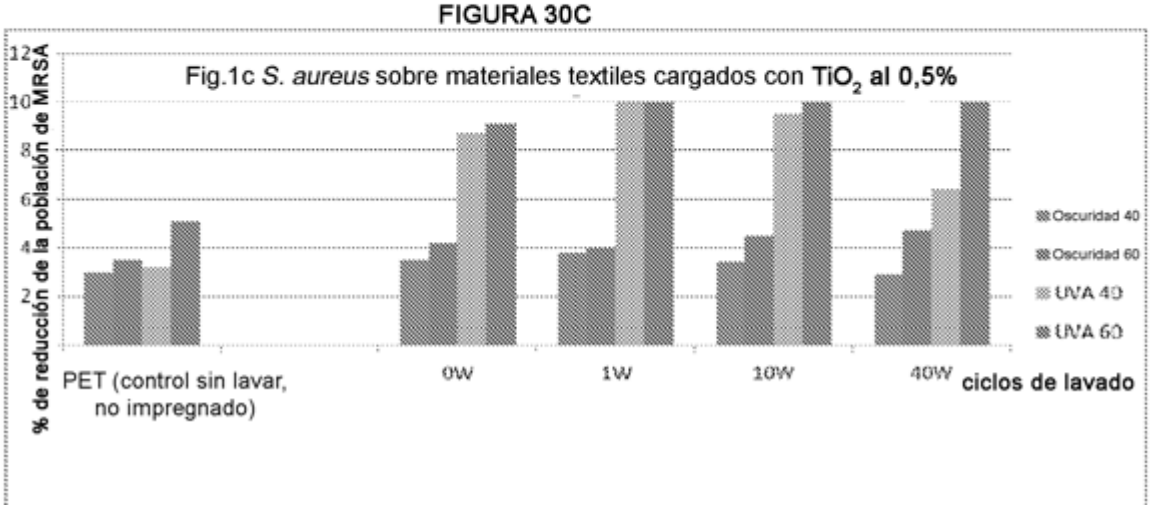


FIGURA 31A

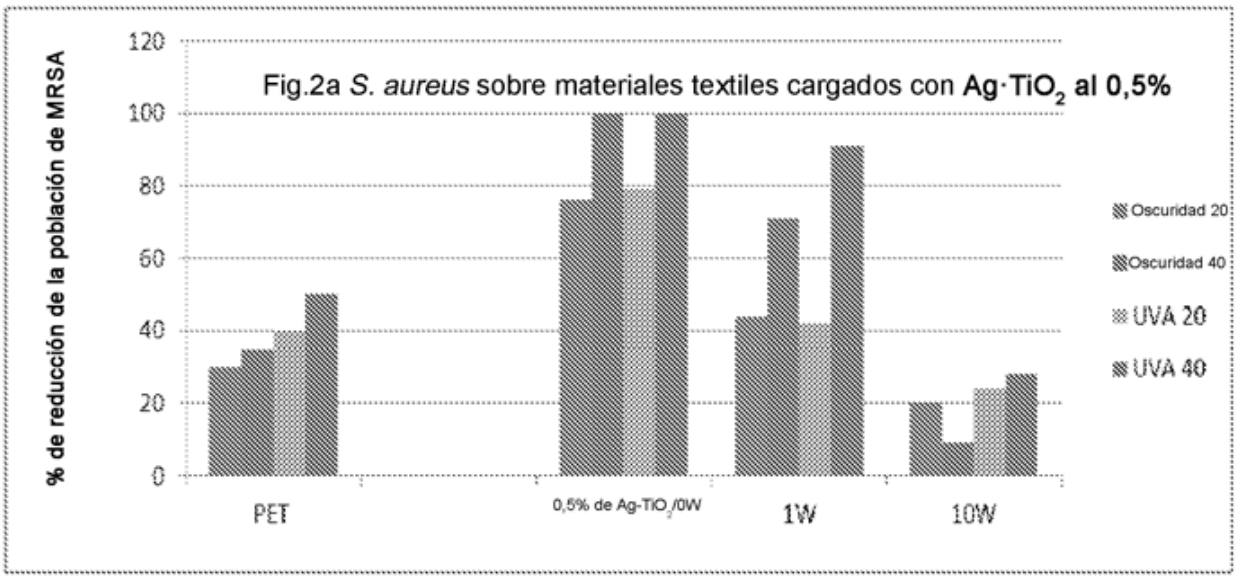



FIGURA 31B

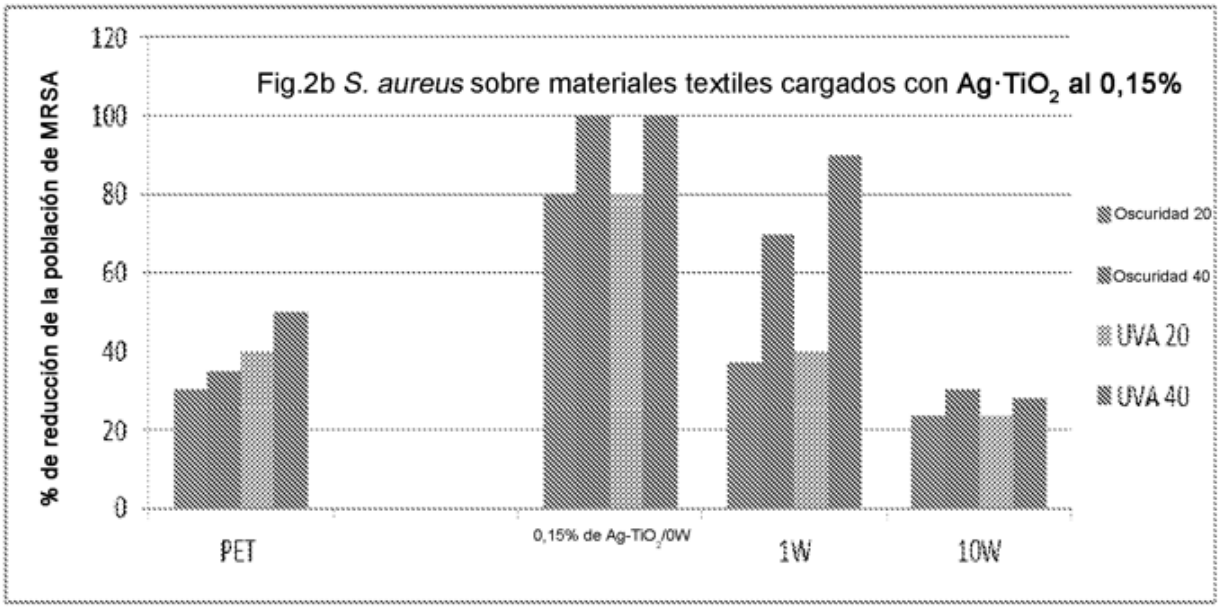
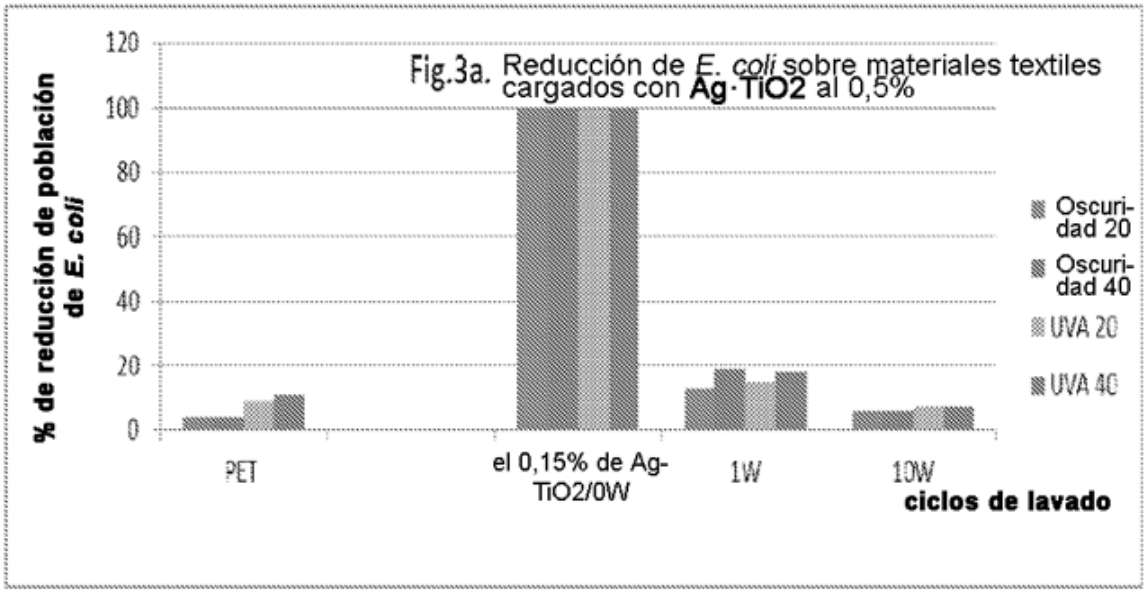


**FIGURA 32A**



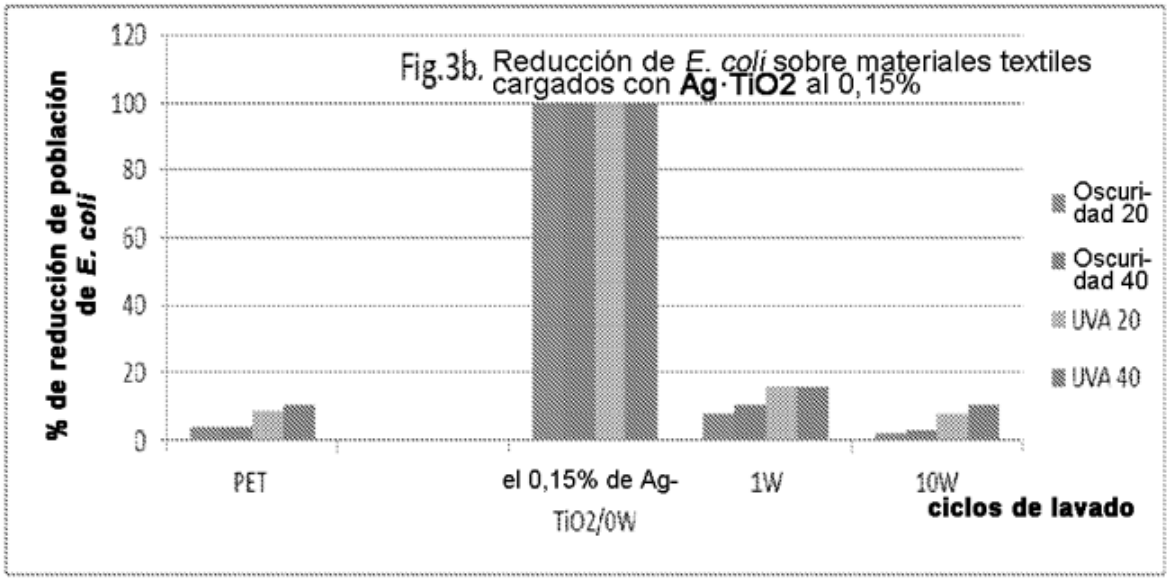


**FIGURA 32B**