

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 497**

21 Número de solicitud: 201830547

51 Int. Cl.:

**C08K 3/32** (2006.01)

**A01N 25/34** (2006.01)

**A01N 59/26** (2006.01)

**C01B 25/30** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**05.06.2018**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**10.12.2019**

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (50.0%)**

**Serrano 117**

**28006 Madrid ES y**

**ENCAPSULAE, S.L. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**FERNÁNDEZ LOZANO, José Francisco ;**

**JIMENEZ REINOSA, Julián ;**

**MOURE ARROYO, Alberto y**

**MENÉNDEZ MEDINA, José Javier**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

54 Título: **Material compuesto antimicrobiano**

57 Resumen:

Material compuesto antimicrobiano.

Partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas y material compuesto antimicrobiano que comprende dichas partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas embebidas en un polímero termoplástico como polietileno de baja densidad (LDPE). La invención también incluye el procedimiento de obtención del material compuesto de la invención y un procedimiento de activación térmica de una sal de hexametáfosfato de sodio para dar lugar a partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas. El material antimicrobiano de la invención, se utiliza preferentemente en la industria alimentaria.

ES 2 734 497 A1

**DESCRIPCIÓN****Material compuesto antimicrobiano****Campo de la invención**

5

La presente invención está relacionada con el área de materiales antimicrobianos. Más específicamente la presente invención está relacionada con el área de materiales compuestos antimicrobianos.

**10 Antecedentes de la invención**

En la actualidad, las infecciones microbianas todavía suponen un cuarto de los fallecimientos producidos en el mundo entero. Esta situación se agrava si se tiene en cuenta el incremento de la resistencia a antibióticos por parte de los microorganismos. Muchas  
15 sustancias se pueden describir como antimicrobianas por ejemplo desinfectantes, antibióticos y, por supuesto, agentes antimicrobianos. Sin embargo, muchos de estos compuestos pueden presentar toxicidad o ser nocivos para el ser humano.

El documento Kenawy *et al.* [E. Kenawy, S. D. Worley and R. Broughton. *The Chemistry and  
20 Applications of Antimicrobial Polymers: A State-of-the-Art Review. Biomacromolecules*, 85, 1359–1384(2007)] propone el uso de polímeros para mejorar la eficacia de algunos agentes antimicrobianos. En particular, Kenawy *et al.* proponen la introducción de grupos funcionales antimicrobianos en moléculas poliméricas dando lugar a polímeros antimicrobianos. De esta forma se reduce la toxicidad residual de dichos grupos funcionales y se aumenta su  
25 eficiencia, selectividad y su vida útil. Sin embargo, los intentos de reducir la toxicidad de dichos agentes antimicrobianos están lejos de garantizar su empleo en áreas tan susceptibles como la alimentación y las aplicaciones médicas entre otras.

En la industria alimentaria, el hexametáfosfato de sodio se usa como estabilizante sintético y  
30 corrector de acidez. Se puede aplicar en carnes y pescados para mejorar su capacidad de retención de agua y para prevenir la oxidación de las grasas. En emulsiones, aumenta la viscosidad y previene la precipitación del producto mejorando la textura y el color de los productos alimentarios. Por estos motivos, se encuentra habitualmente en carnes procesadas, chicles, bebidas azucaradas, comidas precocinadas y lácteos, como leche sin  
35 lactosa o diversos tipos de quesos, salsas, gelatina de fruta, postres congelados, aderezo para ensaladas, cereal para el desayuno, helado, cerveza y bebidas embotelladas entre

otros. Por ejemplo, el documento CN104542895A describe un material compuesto polimérico soluble en agua para su uso como preservante de carne de cerdo. Dicho material polimérico incluye en su composición una sal de hexametáfosfato sódico comercial en una proporción entre aproximadamente 15-25% en peso para preservar la humedad en la carne.

5 Además, mediante la adición de agentes bactericidas naturales específicos como polisacáridos de la piel de pomelo, se genera un efecto bactericida en el material polimérico descrito en dicho documento. El material polimérico descrito en CN104542895A se emplea como preservante aunque debido a su naturaleza soluble en agua, estaría limitado a determinadas aplicaciones y por ejemplo, no podría emplearse para envasado de

10 alimentos.

En la literatura científica, se ha descrito el carácter indirecto de las sales de fosfato como preservantes o inhibidores del crecimiento de microorganismos. El documento de Tompkin [R. B. Tompkin, *Indirect antimicrobial effects in foods: phosphates. Journal of Food Society* 6(1983)13-17] describe el mecanismo inhibitorio producido por dichas sales de fosfato debido a interferencias con el metabolismo de los cationes divalentes de los microorganismos al producir una deficiencia, principalmente de magnesio, que inhibe la división celular y produce la pérdida de la pared celular. El documento de Akhtar *et al.* [S. Akhtar, D. Paredes-Sabja, M. R. Sarker. *Inhibitory effects of polyphosphates on Clostridium perfringens growth, sporulation and spore outgrowth. Food Microbiology* 25,6(2008)802-808] describe procesos de inhibición de crecimiento bacteriano para un número relevante de bacterias para concentraciones de sales de polifosfatos comúnmente empleadas en la industria de la alimentación, esto es, 0,2-0,8% en peso. Sin embargo, la eficacia de dichas sales de polifosfatos como agentes antimicrobianos descrita en el estado de la técnica es

20 muy limitada y no permite su uso en un amplio número de bacterias. Otra dificultad en el uso de sales de polifosfatos como agentes antimicrobianos es su lenta disolución en medios acuosos. Además, hasta el momento, no se ha demostrado un efecto antimicrobiano simultáneo de sales de polifosfatos en bacterias grampositivas y en gramnegativas.

30 Por lo tanto, existe la necesidad de disponer de nuevos materiales compuestos que muestren actividad antimicrobiana frente a distintas bacterias, alta eficacia y que no presenten los inconvenientes relacionados con fenómenos de toxicidad.

### **Breve descripción de la invención**

35

Los autores de la presente invención han desarrollado un material compuesto que comprende partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas y una matriz polimérica con propiedades antimicrobianas.

5 Por tanto, un primer aspecto de la invención se refiere a un material compuesto que comprende:

a) partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas obtenibles mediante un procedimiento de activación térmica que comprende las etapas de:

- 10 i) calentar una sal de hexametáfosfato de sodio hasta su fusión de forma que se obtenga una sal fundida de hexametáfosfato de sodio;
- ii) enfriar la sal fundida de hexametáfosfato de sodio obtenida en la etapa (i) súbitamente en medio seco para obtener partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas; y
- 15 iii) molturar las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas obtenidas en la etapa (ii) para obtener partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas; y

b) una matriz polimérica;

donde dichas partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas están embebidas en dicha matriz polimérica.

20

Un segundo aspecto de la presente invención se encuentra dirigido a un uso del material compuesto de la presente invención como agente antimicrobiano; preferiblemente como agente antibacteriano; más preferiblemente como agente antibacteriano frente a bacterias gram positivas y bacterias gram negativas.

25

Un tercer aspecto inventivo está dirigido a un procedimiento de obtención del material compuesto de la presente invención que comprende las etapas de

i) proporcionar

a) partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas obtenibles mediante un procedimiento de activación térmica que comprende las etapas de:

- 30 i) calentar una sal de hexametáfosfato de sodio hasta su fusión de forma que se obtenga una sal fundida de hexametáfosfato de sodio;
- ii) enfriar la sal fundida de hexametáfosfato de sodio obtenida en la etapa (i) súbitamente en medio seco para obtener partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas; y
- 35

iii) molturar las partículas de frita de hexametfosfato de sodio activadas obtenidas en la etapa (ii) para obtener partículas de frita de hexametfosfato de sodio activadas y molturadas; y

b) una matriz polimérica; y

5 ii) embeber dichas partículas de frita de hexametfosfato de sodio activadas y molturadas en dicha matriz polimérica.

Un aspecto inventivo adicional está dirigido a partículas de frita de hexametfosfato de sodio activadas y molturadas obtenibles mediante un procedimiento de activación térmica que  
10 comprende las etapas de:

i) calentar una sal de hexametfosfato de sodio hasta su fusión de forma que se obtenga una sal fundida de hexametfosfato de sodio;

15 ii) enfriar la sal fundida de hexametfosfato de sodio obtenida en la etapa (i) súbitamente en medio seco para obtener partículas de frita de hexametfosfato de sodio activadas; y

iii) molturar las partículas de frita de hexametfosfato de sodio activadas obtenidas en la etapa (ii) para obtener partículas de frita de hexametfosfato de sodio activadas y molturadas.

20 Finalmente un último aspecto inventivo de la presente invención se encuentra dirigido a un procedimiento de activación térmica de una sal de hexametfosfato de sodio para dar lugar a las partículas de frita de hexametfosfato de sodio activadas y molturadas tal y como han sido definidas más arriba que comprende las etapas de

25 i) calentar una sal de hexametfosfato de sodio hasta su fusión de forma que se obtenga una sal fundida de hexametfosfato de sodio;

ii) enfriar la sal fundida de hexametfosfato de sodio obtenida en la etapa (i) súbitamente en medio seco para obtener partículas de frita de hexametfosfato de sodio activadas; y

30 iii) molturar las partículas de frita de hexametfosfato de sodio obtenidas en la etapa (ii) para obtener partículas de frita de hexametfosfato de sodio activadas y molturadas.

## Figuras

Figura 1: Espectros Raman obtenidos para (a) las partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas (línea continua) y para (b) la sal de hexametafosfato de sodio molturada (línea discontinua).

5 Figura 2: Ampliación de espectros Raman obtenidos para (a) las partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas (línea continua) y para (b) la sal de hexametafosfato de sodio molturada (línea discontinua).

Figura 3: Curvas termogravimétricas correspondientes a la sal de hexametafosfato de sodio (línea continua Figura 3a), la sal de hexametafosfato de sodio molturada (línea discontinua Figura 3a), las partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas (línea continua Figura 3b) y las partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas (línea discontinua Figura 3b).

10

15 Figura 4: Valores de conductividad (mS/cm) frente al tiempo para la sal de hexametafosfato de sodio molturada (símbolo cuadrado) y para las partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas (símbolo circular).

Figura 5: Imagen de microscopía confocal de una partícula de frita de hexametafosfato de sodio activada y molturada (1) embebida en polietileno de baja densidad (2).

20

Figura 6: Valores de conductividad ( $\mu\text{S/cm}$ ) frente al tiempo para las partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas embebidas en polietileno de baja densidad.

25 Figura 7: (a) Imagen de microscopía óptica confocal que una partícula de frita de hexametafosfato de sodio activada y molturada (4) embebida en polietileno de baja densidad (2) junto con una gota de agua (3) tras la inmersión del compuesto en agua durante 15 minutos y su posterior secado a  $60^\circ\text{C}$  durante 1 hora. (b) Espectros Raman representativos correspondientes a la imagen de la matriz polimérica de LDPE (2), gota de agua (3)

30 estabilizada en la superficie del compuesto en la proximidad de una partícula de frita de hexametafosfato de sodio activada y molturada (4).

Figura 8: Micrografías a diferentes magnificaciones (a) y (b), de la superficie de la película polimérica formada por el material compuesto que comprende partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas encapsuladas en una matriz polimérica

35

según el ejemplo 6. Dicha película fue expuesta a humedad ambiental durante 60 días y secada en estufa a 60°C durante 1 hora.

### **Descripción detallada de la invención**

5

A no ser que sea dicho lo contrario, todos los términos científicos aquí utilizados tienen el significado que es comúnmente entendido por el experto en la materia al que va dirigida esta descripción. En la presente invención, las formas singulares incluyen las formas plurales a menos que se indique lo contrario.

10

#### Material compuesto y partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas

El aspecto principal de la presente invención es proporcionar un material compuesto que comprende:

15

a) partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas obtenibles mediante un procedimiento de activación térmica que comprende las etapas de:

i) calentar una sal de hexametáfosfato de sodio hasta su fusión de forma que se obtenga una sal fundida de hexametáfosfato de sodio;

20

ii) enfriar la sal fundida de hexametáfosfato de sodio obtenida en la etapa (i) súbitamente en medio seco para obtener partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas; y

iii) molturar las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas obtenidas en la etapa (ii) para obtener partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas; y

25

b) una matriz polimérica;

donde dichas partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas están embebidas en dicha matriz polimérica.

30

El término "material compuesto" se refiere a combinaciones de al menos dos tipos de materiales para conseguir la combinación de propiedades que no es posible obtener en los materiales originales. Generalmente, los materiales compuestos presentan una matriz con carácter continuo y una carga de carácter discreto. El material compuesto de la presente invención comprende una matriz continua que se trata de una matriz polimérica preferiblemente hidrofóbica o hidrófoba, y una carga discreta que comprende partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas obtenibles mediante un

35

Los autores de la presente invención han encontrado sorprendentemente un comportamiento antimicrobiano en el material compuesto de la presente invención.

- 5 Un aspecto inventivo de la presente invención está dirigido a partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas obtenibles mediante un procedimiento de activación térmica que comprende las etapas de:
- i) calentar una sal de hexametáfosfato de sodio hasta su fusión de forma que se obtenga una sal fundida de hexametáfosfato de sodio;
  - 10 ii) enfriar la sal fundida de hexametáfosfato de sodio obtenida en la etapa (i) súbitamente en medio seco para obtener partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas; y
  - iii) molturar las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas obtenidas en la etapa (ii) para obtener partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y
  - 15 molturadas.

En la presente invención, las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas son obtenibles mediante un procedimiento de activación térmica que comprende la etapa (i) de calentar una sal de hexametáfosfato de sodio hasta su fusión de forma que se obtenga una sal fundida de hexametáfosfato de sodio.

En el contexto de la presente invención, la expresión "hexametáfosfato de sodio" se refiere a un compuesto químico formado por una mezcla de polímeros lineales polifosfatos con fórmula general  $(\text{NaPO}_3)_n$ . Dicho compuesto químico también se puede denominar entre

25 otras denominaciones como: "sal de Graham", Calgon S, sodio vítreo, tetrafosfato de sodio, metafósforo de sodio, polimetáfosfato de sodio, polifosfato de sodio, metafosfato de hexasodio, sal de hexasodio, ácido metafosfórico y similares.

En el contexto de la presente invención, la expresión "sal de hexametáfosfato de sodio" se refiere a una sal de hexametáfosfato de sodio generada al calentar di-hidrógeno fosfato de sodio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ), di-hidrógeno pirofosfato de disodio ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) o  $\text{NaH}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  u otra sal o sales de sodio hasta su punto de fusión y, seguidamente, al enfriarla rápidamente ("*quenching*").

35 En el contexto de la presente invención el término "frita" se refiere a un compuesto inorgánico que no presenta orden cristalino a largo alcance o compuesto vítreo o líquido

subenfriado. La frita se encuentra en forma de fragmentos irregulares, escamas o gránulos obtenidos a partir de la fusión a temperaturas elevadas de un material de partida, que tiene la misma composición química que el material inicial, y un enfriamiento rápido.

- 5 En el contexto de la presente invención, la expresión “partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas” se refiere a partículas obtenibles a partir una sal de hexametáfosfato de sodio mediante un procedimiento de activación térmica que comprende las etapas de:
- 10 i) calentar una sal de hexametáfosfato de sodio hasta su fusión de forma que se obtenga una sal fundida de hexametáfosfato de sodio;
  - ii) enfriar la sal fundida de hexametáfosfato de sodio obtenida en la etapa (i) súbitamente en medio seco para obtener partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas; y
  - 15 iii) molturar las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas obtenidas en la etapa (ii) para obtener partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas.

En el contexto de la presente invención la expresión “procedimiento de activación térmica” se trata de un procedimiento no relacionado con una reacción química como puede ser la síntesis de un material diferente del precursor, sino que se trata de un procedimiento relativo a una modificación de las características y/o propiedades del material que se adquieren a una modificación de las características y/o propiedades del material que se adquieren a través de un proceso que requiere un tratamiento térmico como se define en la presente invención realizado con los medios conocidos por el experto en la materia. En la presente invención dicho procedimiento comprende además una etapa de molturación que puede ser realizada por los métodos conocidos por el experto en la materia.

En el contexto de la presente invención, la expresión “calentar una sal de hexametáfosfato de sodio hasta su fusión” está relacionado con un calentamiento suficiente para que la sal de hexametáfosfato de sodio cambie de estado físico de forma que pase de un estado sólido a un estado líquido por la acción del calor. Dicho calentamiento se puede producir por cualquiera de los medios conocidos por el experto en la materia; por ejemplo, mediante calentamiento en un horno.

En una realización particular, la etapa (i) del procedimiento de activación de las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas de la presente invención, comprende calentar

dicha sal de hexametáfosfato de sodio de la etapa (i) a una temperatura entre 630°C y 1000 °C; preferiblemente entre 650 y 900 °C; más preferiblemente entre 660 y 800°C.

5 En una realización particular, la etapa (i) del procedimiento de activación de las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas de la presente invención, comprende calentar dicha sal de hexametáfosfato de sodio de la etapa (i) durante al menos 30 minutos; preferiblemente durante al menos 1 hora; más preferiblemente durante un periodo de tiempo comprendido entre 1 hora y 5 horas.

10 En una realización particular, la etapa (i) del procedimiento de activación de las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas de la presente invención, comprende calentar durante al menos 30 minutos a una temperatura entre 650 y 900°C.

15 En la presente invención, las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas son obtenibles mediante un procedimiento de activación térmica que comprende la etapa (ii) enfriar la sal fundida de hexametáfosfato de sodio obtenida en la etapa (i) súbitamente en medio seco para obtener partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas.

20 En una realización particular, la etapa (ii) del procedimiento de activación de las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas de la presente invención comprende verter dicha sal fundida de hexametáfosfato de sodio obtenida en la etapa (i) sobre una placa metálica; preferiblemente sobre una placa de bronce o de acero inoxidable; preferiblemente de bronce.

25 En una realización particular, la etapa (ii) del procedimiento de activación de las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas de la presente invención comprende verter dicha sal fundida de hexametáfosfato de sodio obtenida en la etapa (i) sobre un fritador; preferiblemente un fritador en seco.

30 En el contexto de la presente invención la expresión "fritador en seco" está relacionado con un equipo fritador de los comúnmente conocidos por el experto en la materia; preferiblemente, con un laminador enfriador de la frita al que se le aplica un dispositivo para tener una temperatura final de las partículas de frita controlada y estable.

35

En una realización particular, la etapa (ii) del procedimiento de activación de las partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas de la presente invención comprende verter dicha sal fundida de hexametafosfato de sodio obtenida en la etapa (i) sobre una placa metálica; en donde dicha placa metálica se encuentra a una temperatura entre 15 y 50°C:  
5 preferiblemente a temperatura ambiente.

En una realización particular la etapa (ii) del procedimiento de activación de las partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas de la presente invención, comprende verter dicha sal fundida de hexametafosfato de sodio obtenida en la etapa (i) sobre una placa  
10 metálica; en donde dicha placa metálica se encuentra refrigerada por medio de un serpentín de agua o por medio de una corriente de aire.

En el contexto de la presente invención, la expresión “temperatura ambiente” se refiere a una temperatura comprendida entre 15 y 35 °C.

15

En el contexto de la presente invención, la expresión “súbitamente” referido al enfriado de dicha sal fundida de hexametafosfato de sodio obtenida en la etapa (i), se refiere a una reducción de la temperatura de dicha sal fundida de hexametafosfato de sodio desde su temperatura de fundido hasta una temperatura inferior a 500°C en menos de un minuto, es  
20 decir, con una velocidad de enfriamiento mayor que 200°C/min.

En una realización particular, la etapa (ii) del procedimiento de activación de las partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas de la presente invención, comprende una velocidad de enfriamiento superior a 200°C/min, preferiblemente mayor que 300°C/min.

25

En el contexto de la presente invención, la expresión “en medio seco” referido al enfriamiento de dicha sal fundida de hexametafosfato de sodio obtenida en la etapa (i), se refiere a enfriar rápidamente dicha sal fundida sin la ayuda de un medio líquido, como por ejemplo agua, utilizando los medios comúnmente conocidos por el experto en la materia.

30

Adicionalmente, los autores de la presente invención han encontrado que sorprendentemente, las partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas térmicamente de la presente invención presentan una mayor capacidad y velocidad de disolución que la sal de hexametafosfato de sodio.

35

Sin estar vinculado a una teoría en particular, los autores de la presente invención han encontrado que al utilizar un enfriado en medio seco se ahorran costes en el acondicionamiento de las partículas de frita de la presente invención asociados a la formación de uniones entre dichas partículas durante el secado. Además, mediante un enfriado en seco se ha observado un aumento del rendimiento expresado en kilos por hora de frita producida.

En una realización particular, las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas están formadas por un material vítreo.

En una realización más particular, las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas están formadas por un material vítreo.

En el contexto de la presente invención, la expresión "material vítreo" se refiere a un material inorgánico que posee una disposición atómica que no muestra una estructura ordenada de largo alcance al contrario que en el estado cristalino.

En una realización particular, las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas poseen un espectro Raman con un desplazamiento hacia el rojo del modo correspondiente al estiramiento simétrico de los oxígenos terminales en las unidades  $\text{PO}_2$  formados por cadenas de tetraedros tipo Q2 que la sal de hexametáfosfato de sodio.

En una realización particular, las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas comprenden un porcentaje en masa de agua absorbida en su composición superior al 2,5%, preferiblemente superior al 5%, más preferiblemente superior al 10%.

En una realización particular, las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas son hidrofílicas.

En una realización más particular, las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas son hidrofílicas.

En una realización particular, las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas tienen mayor velocidad de disolución que la sal de hexametáfosfato de sodio.

35

En una realización más particular, las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas tienen mayor velocidad de disolución que la sal de hexametáfosfato de sodio.

- 5 En una realización particular, las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas tienen forma irregular; preferiblemente tiene forma de gránulo o escama; más preferiblemente de escama.

- 10 En una realización más particular, las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas tienen forma irregular; preferiblemente tienen forma de gránulo o escama; más preferiblemente de escama.

En una realización particular, las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas son transparentes.

- 15 En una realización particular, las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas tienen un valor de índice de refracción comprendido entre 1,3 y 1,7; preferiblemente entre 1,4 y 1,6.

- 20 En el contexto de la presente invención la expresión “tamaño de partícula” referido a las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas de la etapa (ii) o a las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas de la etapa (iii), se refiere a la distribución de tamaño de partícula o curva granulométrica que se determina estadísticamente y está caracterizada por los parámetros d50 y d90. En el contexto de la
- 25 presente invención las expresiones “parámetro d50” y “parámetro d90” se refieren al tamaño equivalente que corresponde al 50% y al 90% respectivamente, de la distribución acumulada de tamaño de partícula o curva granulométrica. El tamaño equivalente se refiere al diámetro de la esfera que posee la misma área específica que la población de partícula especificada.

- 30 En una realización particular las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas de la presente invención tienen un parámetro d90 inferior a 5 cm, preferiblemente inferior a 2 cm, más preferiblemente inferior a 1 cm.

- 35 En una realización particular las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas de la presente invención tienen un parámetro d90 inferior a 100 micras,

preferiblemente inferior a 50 micras, más preferiblemente inferior a 20 micras; aún más preferiblemente inferior a 10 micras.

5 En una realización particular, las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas de la presente invención son partículas micrométricas; preferiblemente con un diámetro promedio entre 0,5 y 100 micras, más preferiblemente entre 1 y 50 micras, aún más preferiblemente entre 1 y 10 micras.

10 En una realización preferida, las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas de la presente invención tienen menos de un 50% de sus partículas con al menos una de sus dimensiones inferior a 100 nm.

15 En la presente invención, las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas son obtenibles mediante un procedimiento de activación térmica que comprende la etapa (iii) molturar las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas obtenidas en la etapa (ii) para obtener partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas.

20 En el contexto de la presente invención, la expresión “partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas” se refiere a partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas que han sufrido un procedimiento de molturación y/o trituración o una combinación de procesos de molturación o trituración para seleccionar un rango de tamaños determinado. Dichos procedimiento de molturación y/o trituración se puede seleccionar de cualquiera de entre los conocidos por un experto en la materia. Ejemplos no limitativos de dichos procesos de molturación son los realizados mediante molinos como por ejemplo mediante molinos planetarios o de mandíbulas. Ejemplos no limitativos de molinos adecuados para el molturado de la presente invención son molinos de anillas como molinos de anillas de carburo de tungsteno, molinos de chorro de aire (*jet mill*) o molinos de bolas o microbolas, entre otros.

30 En una realización particular, el molturado de la etapa (iii) comprende al menos un molturado en seco en un molino planetario; preferiblemente al menos un molturado en seco; preferiblemente un molturado en seco en un molino planetario; más preferiblemente en un molino planetario con bolas de alúmina o de circonia.

35

En una realización particular, el molturado de la etapa (iii) comprende al menos un molturado en seco; preferiblemente un molturado en seco en un molino de mandíbulas; preferiblemente al menos un molturado en seco en un molino de mandíbulas con anillos de tungsteno.

5

En una realización particular, el molturado de la etapa (iii) comprende al menos un molturado en seco; en donde dicho molturado en seco comprende varias etapas de molienda.

10 En una realización particular, las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas son un material pulverulento de color blanco o transparente; preferiblemente transparente.

En el contexto de la presente invención, los parámetros que definen la distribución de tamaño de las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas o de las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas se puede medir mediante los métodos conocidos para el experto en la materia, por ejemplo, vía seca empleando un analizador láser de distribución de tamaños de partícula como un MASTERSIZER 2000 de la firma MALVERN. El parámetro d90 se determina estadísticamente a partir del tamaño equivalente que corresponde al 90% en peso de la población de la distribución acumulada de la distribución de tamaño de partícula o curva granulométrica. A su vez, el parámetro d50 se determina estadísticamente a partir del tamaño equivalente que corresponde al 50% en peso de la población de la distribución acumulada de la distribución de tamaño de partícula o curva granulométrica. A su vez, en el contexto de la presente invención, el “tamaño equivalente” se refiere al diámetro de la esfera que posee la misma área específica que la población de partícula especificada.

En el contexto de la presente invención el término “embeber” relativo a las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas se refiere a introducir o incorporar dichas partículas en una matriz polimérica mediante procesos de la industria de polímeros conocidos por un experto en la materia. En el contexto de la presente invención el término “embebida” o “embebidas” relativo a las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas se refiere a que dichas partículas puedan encontrarse, o bien dispersas o bien aglomeradas o agregadas, completamente rodeadas por la matriz polimérica.

35

Sin estar vinculado a una teoría en particular, los autores de la presente invención han observado que, al reducir el tamaño de las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas por debajo de  $d_{90}$  correspondiente a 50 micras, preferiblemente por debajo de 20 micras, y con especial preferencia por debajo de 10 micras, y al estar estas partículas embebidas en una matriz polimérica, se mejora su dispersión en el material compuesto y se reducen las líneas de flujo en el material compuesto.

En una realización particular el material compuesto de la presente invención, comprende una matriz polimérica donde la matriz polimérica comprende al menos un polímero termoestable, al menos un polímero termoplástico, al menos un polímero elastómero o combinaciones de los mismos; preferiblemente al menos un polímero termoestable, al menos un polímero termoplástico o combinaciones de los mismos; más preferiblemente al menos un polímero termoplástico; aún más preferiblemente un polímero termoplástico; todavía más preferiblemente un polímero termoplástico hidrófobo.

En el contexto de la presente invención, la expresión "polímero termoplástico" se refiere a un material polimérico que a temperaturas relativamente altas, se vuelve deformable o flexible, se derrite cuando se calienta y se endurece en un estado de transición vítrea cuando se enfría lo suficiente; preferiblemente hidrófobo o hidrofóbico.

En una realización particular, el material compuesto de la presente invención comprende una matriz polimérica, donde dicha matriz polimérica comprende al menos un polímero termoplástico; preferiblemente al menos un polímero termoplástico seleccionado de polieteretercetona, polietilentereftelato (PET), polietileno (PE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), cloruro de polivinilo (PVC), polipropileno (PP), poliestireno (PS); polifluoruro de vinilideno, polimetacrilato de metilo, politetrafluoroetileno (PTFE), polímeros celulósicos y derivados, poliamida (PA), acrilonitrilo butadieno estireno, policarbonatos; poliacetales, fluoroplásticos y combinaciones de los mismos.

En una realización preferida, el material compuesto de la presente invención, comprende una matriz polimérica seleccionada de polietilentereftelato (PET), polietileno de alta densidad (HDPE), cloruro de polivinilo (PVC), polietileno de baja densidad (LDPE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), polimetacrilato de metilo, politetrafluoroetileno, poliamida (PA), resina ABS, derivados de celulosa como el celofán, policarbonatos, poliacetales y fluoroplásticos.

En una realización más preferida, el material compuesto de la presente invención, comprende una matriz polimérica de polietileno de baja densidad (LDPE) o de polipropileno (PP).

5 En una realización particular, el material compuesto de la presente invención comprende una matriz polimérica; donde la matriz polimérica comprende al menos un polímero termoestable; preferiblemente al menos un polímero termoestable seleccionado de resinas fenólicas, epoxis, amino urea, formaldehído, de poliuretano, poliéster, vinil éster, poliamida, silicona, nitrilo, RTM6 o Hexcel 8852.

10

En el contexto de la presente invención, la expresión “polímero termoestable” se refiere a un material polimérico infusible e insoluble, preferiblemente hidrófobo o hidrofóbico.

15 En una realización particular, el material compuesto de la presente invención, comprende una matriz polimérica donde la matriz polimérica comprende al menos un polímero elastómero; preferiblemente al menos un polímero elastómero seleccionado de caucho natural, poliisopreno, policloropreno, polibutadieno, caucho de estireno-butadieno, caucho de acrilonitrilo-butadieno, policloropreno, neopreno, poliéster, polisulfito, poliuretano y silicona.

20

En una realización particular, el material compuesto de la presente invención comprende una matriz polimérica con un valor de índice de refracción comprendido entre 1,3 y 1,7; preferiblemente entre 1,4 y 1,6.

25 En una realización particular, el material compuesto de la presente invención comprende una matriz polimérica hidrófoba o hidrofóbica; preferiblemente hidrófoba.

30 En una realización más preferida, el material compuesto de la presente invención comprende una matriz polimérica de un polímero hidrófobo o hidrofóbico; preferiblemente hidrófobo.

En el contexto de la presente invención la expresión “superficie hidrófoba” se refiere a una superficie de un material que repele el agua.

35 En el contexto de la presente invención los términos “hidrofóbico” y “hidrofílico” son antónimos y están relacionados con la tendencia de un material a interaccionar con el agua.

En el contexto de la presente invención el término “hidrofóbico” se refiere a un material o sustancia que repele el agua o con baja afinidad por el agua y se utilizará en el sentido de hidrófobo. En el contexto de la presente invención el término “hidrofilico” se refiere a un material con afinidad por el agua.

5

En una realización más preferida, el material compuesto de la presente invención puede formarse mediante uno o varios procedimientos de conformado habitual en la industria del plástico, como por ejemplo en procesos conformado habituales de materiales termoplásticos o termoestables. Ejemplos no limitativos de procesos de conformado son extrusión, moldeo por presión, moldeo por soplado, moldeo por rotación, calandrado, moldeo al vacío y similares.

10

En una realización particular, el material compuesto de la presente invención comprende partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas en un porcentaje en masa inferior al 60%; preferiblemente inferior al 40%; más preferiblemente entre un 0,1% y un 40%; aún más preferiblemente entre un 0,5 y un 30%.

15

En una realización particular, el material compuesto de la presente invención comprende partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas en un porcentaje en masa inferior al 6%; preferiblemente entre 0,1% y 5%; más preferiblemente entre 0,5 y 2,5% en masa.

20

El material compuesto de la presente invención comprende partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas en donde dichas partículas están embebidas en dicha matriz polimérica.

25

En una realización particular, el material compuesto de la presente invención retiene agua; preferiblemente retiene agua; más preferiblemente retiene agua en un medio húmedo.

30

En una realización particular, el material compuesto de la presente invención comprende áreas hidrofóbicas e hidrofílicas en su superficie.

Los autores de la presente invención han observado que el material compuesto de la presente invención tiene propiedades antimicrobianas.

35

En una realización preferida, el material compuesto de la presente invención tiene propiedades antibacterianas.

5 En una realización preferida, el material compuesto de la presente invención tiene una respuesta antimicrobiana; preferiblemente una respuesta antibacteriana; más preferiblemente una respuesta antibacteriana frente a bacterias gram positivas y gram negativas; aún más preferiblemente frente a *Staphylococcus aureus*, *Listeria innocua* y *Escherichia coli*.

10 En una realización preferida, el material compuesto de la presente invención tiene una respuesta antimicrobiana; preferiblemente una respuesta antibacteriana; más preferiblemente una respuesta antibacteriana que comprende valores de reducción de la población de bacterias (R) superiores a 2; preferiblemente superiores a 3.

15 En una realización preferida, el material compuesto de la presente invención tiene una respuesta antimicrobiana en medio húmedo; preferiblemente una respuesta antibacteriana en medio húmedo.

20 En una realización preferida, el material compuesto de la presente invención tiene una respuesta antibacteriana que comprende valores de reducción de la población de bacterias (R) superiores a 2 durante un tiempo superior a 24 horas; preferiblemente superiores a 3 durante un tiempo superior a 24 horas.

25 En una realización preferida, el material compuesto de la presente invención tiene una respuesta antibacteriana que comprende valores de reducción de la población de bacterias (R) superiores a 2 durante un tiempo superior a 1 mes; preferiblemente valores de reducción de la población de bacterias (R) superiores a 3 durante un tiempo superior a 1 mes.

30 En el contexto de la presente invención la expresión “valor de reducción de la población de bacterias (R)” se expresa mediante la fórmula:

$$R = Ut - At$$

donde:

R: reducción de la población de bacterias (R) o reducción de la actividad bacteriana o reducción logarítmica (*log reduction*);

35 *Ut*: media de los logaritmos del recuento de bacterias, en las muestras control (sin tratamiento antimicrobiano), tras 24h de incubación; y

At: media de los logaritmos del recuento de bacterias, en las muestras con tratamiento antimicrobiano, tras 24h de incubación.

5 Por tanto, en el contexto de la presente invención, el número expresado como reducción de la población de bacterias (R) es la capacidad de eliminación en base logarítmica, en un tiempo de 24 horas, de las bacterias que están en contacto con la superficie. Cuanto más alto sea el factor R, más eficaz es la capacidad del material tratado para eliminar los microorganismos de ensayo.

10 En una realización particular, el material compuesto de la presente invención previene la formación de bio-películas de bacterias o ecosistemas microbianos organizados; preferiblemente comprende superficies que previenen la formación de bio-películas de bacterias o ecosistemas microbianos organizados.

15 En una realización particular, el material compuesto de la presente invención es un material antifouling.

En una realización particular, el material compuesto de la presente invención comprende superficies funcionalizadas; preferiblemente con polietilenglicol (PEG) o con oligoetilenglicol.

20 Sin estar vinculado a una teoría en particular, los autores de la presente invención han observado que, al embeber las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molidas de la presente invención en una matriz polimérica para dar lugar a un material compuesto, se obtiene sorprendentemente un material compuesto con propiedades antimicrobianas. Además, se ha observado que dichas propiedades antimicrobianas se mantienen durante un tiempo largo y funcionan sobre distintos tipos de bacterias. También se han observado sorprendentemente características de superficies antisuciedad.

30 En una realización particular, el material compuesto de la presente invención se encuentra en forma de lámina o film; preferiblemente en forma de lámina o film translúcido; más preferiblemente en forma de lámina o film incoloro y translúcido.

35 En una realización particular, el material compuesto de la presente invención se encuentra en forma de film con un grosor entre 1 y 1000 micras, preferiblemente entre 10 y 500 micras, mas preferiblemente entre 20 y 200 micras.

En una realización particular, el material compuesto de la presente invención se encuentra en forma de film presenta una superficie lisa; preferiblemente con una rugosidad inferior a 2  $\mu\text{m}$ , más preferentemente inferior a 1  $\mu\text{m}$ .

5 En una realización particular, el material compuesto de la presente invención se encuentra en forma de granza.

En el contexto de la presente invención, el término “granza” se refiere a una forma de granulado sólido que puede tomar el material compuesto de la presente invención para su  
10 mejor manipulación y transporte. Ejemplos no limitativos de granza son aglomerados amorfos tipo gránulos, cristalinos (esferulitas), pequeños cilindros tipo macarrón o perlas de aspecto vítreo.

En una realización particular, el material compuesto de la presente invención tiene una baja  
15 toxicidad.

En una realización particular, el material compuesto de la presente invención es no toxico.

En el contexto de la presente invención, el término “toxicidad” se refiere a una sustancia que  
20 puede producir efectos perjudiciales sobre un ser vivo al entrar en contacto con él.

En una realización particular, el material compuesto de la presente invención comprende partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas que pueden estar dispersas o aglomeradas en la matriz polimérica.  
25

En una realización particular, el material compuesto de la presente invención comprende partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas dispersas en la matriz.

30 En una realización particular el material compuesto de la presente invención comprende partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas dispersas de forma uniforme en la matriz.

Sin estar vinculado a una teoría en particular, los autores de la presente invención han  
35 observado que las propiedades antimicrobianas del material compuesto antimicrobiano no se ven afectadas por el estado de las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio

activadas y molturadas embebidas en la matriz polimérica ya se encuentren de manera dispersa o aglomerada.

5 El material compuesto de la presente invención comprende partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas embebidas en dicha matriz polimérica.

10 En una realización particular, el material compuesto de la presente invención aumenta el tiempo de disolución de las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas.

15 En una realización particular, el material compuesto de la presente invención comprende unos valores de conductividad normalizados por gramo de partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas y por mililitro de agua tras 15 minutos en disolución acuosa inferiores a  $0,7 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .

20 Además, sin estar vinculado a una teoría en particular, los autores de la presente invención han observado que las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas embebidas la matriz polimérica poseen un valor de conductividad por gramo en disolución acuosa inferior a las mismas partículas sin embeber en la matriz polimérica.

25 En una realización particular, el material compuesto de la presente invención comprende además al menos un aditivo antimicrobiano, antibiótico, antifúngico, antiparasitario, antiviral o antiséptico; preferiblemente un aditivo antimicrobiano.

30 En una realización particular, el material compuesto de la presente invención comprende además al menos un aditivo antimicrobiano; preferiblemente al menos un aditivo antimicrobiano seleccionado de derivados de plata, derivados de cobre, derivados de zinc, biocidas fenólicos, compuestos de amonio cuaternario, óxidos de titanio, funguicidas como el tiabendazol, vidrios antimicrobianos y combinaciones de los mismos.

35 En el contexto de la presente invención, el término “antimicrobiano” se refiere a sustancias que demuestran la capacidad de eliminar, inhibir su crecimiento o reducir la presencia de microorganismos, como bacterias, hongos o parásitos y comprende sustancias antibióticas, antifúngicos, antiparasitarios, antivirales o antisépticos.

En una realización particular, el material compuesto de la presente invención comprende derivados de plata; preferiblemente iones plata positivos ( $\text{Ag}^+$ ).

5 En una realización particular, el material compuesto de la presente invención comprende además al menos un aditivo seleccionado de plastificantes, estabilizantes, lubricantes, extendedores, humectantes, formadores de poro, modificadores de impacto, retardantes de llama, agentes espumantes, cargas, pigmentos, colorantes, agentes antiestáticos, promotores de adhesión, reforzantes, agentes antidesgaste y combinaciones de los mismos.

10

En una realización particular, el material compuesto de la presente invención comprende al menos una capa adicional que comprende un material distinto al del material compuesto de la presente invención.

15 En una realización particular, el material compuesto de la presente invención comprende grupos funcionales orgánicos; preferiblemente grupos funcionales orgánicos con propiedades antibacterianas.

#### Usos

20

Un aspecto adicional de la presente invención se encuentra dirigido al uso del material compuesto de la presente invención como agente antimicrobiano; preferiblemente como agente antibacteriano; más preferiblemente como agente antibacteriano frente a bacterias gram positivas y bacterias gram negativas.

25

En una realización particular, el uso del material compuesto de la presente invención es en la industria cosmética, médica y alimentaria; particularmente en la industria alimentaria.

30 En una realización más particular, el uso del material compuesto de la presente invención es como un film protector en la industria alimentaria; preferiblemente como film antibacteriano de contacto.

35 En una realización particular, el uso del material compuesto de la presente invención tiene lugar en el sector industrial, en la construcción, en la industria del embalaje, en agricultura y en industrias de consumo.

En una realización particular, el uso del material compuesto de la presente invención es en forma de envases, embalajes alimentarios, bolsas y embalajes, plásticos de invernaderos, rafia, tuberías de irrigación, films, cubertería, menaje, electrodomésticos, productos de higiene personal y cuidado personal.

5

Procedimiento de obtención del material compuesto

Un aspecto inventivo está dirigido a un procedimiento de obtención del material compuesto tal y como se ha definido más arriba que comprende las etapas de:

10

i) proporcionar

a) partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas obtenibles mediante un procedimiento de activación térmica que comprende las etapas de:

15

i) calentar una sal de hexametafosfato de sodio hasta su fusión de forma que se obtenga una sal fundida de hexametafosfato de sodio;

ii) enfriar la sal fundida de hexametafosfato de sodio obtenida en la etapa (i) súbitamente en medio seco para obtener partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas; y

20

iii) molturar las partículas de frita de hexametafosfato de sodio activas obtenidas en la etapa (ii) para obtener partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas; y

b) una matriz polimérica; y

ii) embeber dichas partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas en dicha matriz polimérica.

25

En una realización particular, la etapa (ii) del procedimiento de obtención del material compuesto de la presente invención comprende embeber dichas partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas en dicha matriz polimérica; en donde dichas partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas queden completamente recubiertas por la matriz polimérica.

30

En una realización particular, la etapa (ii) del procedimiento de obtención del material compuesto de la presente invención comprende incorporar las partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas a dicha matriz polimérica mediante procesos conocidos por el experto en la materia; preferiblemente procesos de mezclado, fundido y extrusión.

35

Procedimiento de activación térmica

Finalmente un último aspecto inventivo de la presente invención se encuentra dirigido a un procedimiento de activación térmica de una sal de hexametafosfato de sodio para dar lugar a las partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas tal y como han sido definidas más arriba que comprende las etapas de

- i) calentar una sal de hexametafosfato de sodio hasta su fusión de forma que se obtenga una sal fundida de hexametafosfato de sodio;
- ii) enfriar la sal fundida de hexametafosfato de sodio obtenida en la etapa (i) súbitamente en medio seco para obtener partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas; y
- iii) molturar las partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas obtenidas en la etapa (ii) para obtener partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas.

El material compuesto, el procedimiento de obtención de dicho material compuesto y el procedimiento de activación de una sal de hexametafosfato de sodio para dar lugar a las partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas de la presente invención comprende todas la características descritas para las partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas de la presente invención en cualquiera de sus realizaciones particulares.

Además, el procedimiento de obtención del material compuesto de la presente invención comprende todas las características descritas para el material compuesto de la presente invención en cualquiera de sus realizaciones particulares.

**Ejemplos**

La invención se describe a continuación mediante los siguientes ejemplos, que deben ser considerados como meramente ilustrativos y en ningún caso limitativos del ámbito de la presente invención.

Ejemplo 1: Obtención de partículas de frita hexametafosfato de sodio activadas.

Se obtuvieron partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas como sigue. Se calentaron 200 gramos de sal de hexametafosfato de sodio con formula química  $(\text{NaPO}_3)_6$

en un crisol de alúmina de 600 ml de capacidad a 10<sup>0</sup>C/min hasta una temperatura de 800<sup>0</sup>C que se mantuvo durante una 1 hora. Posteriormente la sal de hexametáfosfato de sodio fundida se vertió sobre una placa de bronce que se encontraba a temperatura ambiente. Así, dicha sal fundida se enfrió súbitamente alcanzado una temperatura <300<sup>0</sup>C en un tiempo inferior a 1 minuto formando fragmentos irregulares en forma de escamas o gránulos transparentes, es decir partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activada.

#### Ejemplo 2: Obtención de partículas de frita hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas.

Se obtuvieron partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas según el ejemplo 1 que fueron posteriormente molturadas según dos procesos de molturado I y II a distintos tamaños como se describe más abajo. Los tamaños de partícula fueron determinados a partir de los parámetros d<sub>50</sub> y d<sub>90</sub> (también llamados diámetros medianos másicos) de las partículas que fueron determinados vía seca empleando un analizador láser de distribución de tamaños de partícula MASTERSIZER 2000 de la firma MALVERN. La distribución de tamaño de partícula o curva granulométrica se determinó estadísticamente y se caracterizó mediante los parámetros d<sub>50</sub> y d<sub>90</sub> definidos como el tamaño equivalente que corresponde al 50% y al 90% en peso respectivamente de la población de la distribución acumulada. El tamaño equivalente se refiere al diámetro de la esfera que posee la misma área específica que la población de partícula especificada.

#### Procedimiento de molturado I

Los fragmentos irregulares transparentes obtenidos en el ejemplo 1 fueron triturados manualmente para obtener frita de hexametáfosfato de sodio activada con un tamaño inferior a 1 cm.

La frita de hexametáfosfato de sodio se molturó en seco en un molino planetario de laboratorio de 1000 ml de porcelana con bolas de alúmina de 14-20 mm durante 30 minutos dando lugar a una frita de hexametáfosfato de sodio activada y molturada con distribución de tamaños de partícula caracterizada por parámetros d<sub>50</sub> de d<sub>90</sub> de 16,8 y 80,5 μm respectivamente. Una segunda etapa de molturación empleando 425 gramos de microbolas de circonita estabilizada con itria de tamaños comprendidos entre 0,6-1,5 mm en un molino planetario de laboratorio de 400 ml en vía seca y 100 gramos de frita de hexametáfosfato de sodio previamente molturada, durante 30 minutos produjo tamaños de partícula con

parámetros  $d_{50}$  y  $d_{90}$  de 11,3 y 52,85  $\mu\text{m}$  respectivamente. Una molturación adicional equivalente con microbolas de circona estabilizada con itria de tamaños comprendidos entre 0,3-0,6 mm, produjo una frita de hexametafosfato de sodio activada y molturada con un tamaño promedio  $d_{50}$  de  $d_{90}$  de 8,5 y 44,3  $\mu\text{m}$  que fue posteriormente caracterizada en los ejemplos 3-5.

### Procedimiento de molturado II

Alternativamente las partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas según el ejemplo 1 fueron molturadas mediante un procedimiento de molturado alternativo como sigue. Los fragmentos irregulares transparentes obtenidos en el ejemplo 1 se fraccionaron empleando un molino de mandíbulas de carburo de tungsteno para obtener fragmentos de tamaño inferiores a 200  $\mu\text{m}$ . Dichos fragmentos se molturaron en un molino de anillos de carburo de tungsteno durante 1 minuto. El resultado de la molturación fue partículas de frita de hexametafosfato de sodio activado y molturado con un tamaño de partícula caracterizado por un  $d_{50}$  de 4,2  $\mu\text{m}$  y un  $d_{90}$  de 8,3  $\mu\text{m}$  que fueron posteriormente caracterizadas en los ejemplos 3-6.

### Ejemplo comparativo 3: estructura de las partículas de la frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas y de la sal de hexametafosfato de sodio.

A efectos comparativos se evaluó la estructura de las partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas del Ejemplo 2 y de la sal de hexametafosfato de sodio también molturada de la misma forma.

La estructura de las muestras se estudió mediante espectroscopia Raman mediante un equipo i-Raman 785S de la casa BWTEK con un láser de 785 nm. La figura 1 muestra los espectros Raman obtenidos para (a) las partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas (línea continua) y para (b) la sal de hexametafosfato de sodio molturada (línea discontinua). Los principales modos Raman característicos de la estructura del hexametafosfato de sodio se encontraban presentes en las dos muestras como sigue: modos vibracionales de estiramiento simétrico de los oxígenos puente entre tetraedros P-O-P localizados ca. 683  $\text{cm}^{-1}$ , estiramiento simétrico de los oxígenos terminales en las unidades  $\text{PO}_2$  que se encuentran doblemente conectados formando cadenas de tetraedros tipo Q2 a ca. 1163  $\text{cm}^{-1}$  y estiramiento simétrico de los oxígenos terminales P=O que se encuentran en redes tridimensionales de tetraedros tipo Q3 localizado ca. 1280  $\text{cm}^{-1}$ . Los

modos de vibración localizados por debajo de  $400\text{ cm}^{-1}$  corresponden con modos de flexión de la red de cadenas de tetraedros.

La Figura 2 muestra una ampliación de muestra los espectros Raman obtenidos para (a) las  
5 partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas (línea continua) y  
para (b) la sal de hexametafosfato de sodio molturada (línea discontinua). Estructuralmente  
la principal diferencia entre sal de hexametafosfato de sodio molturada y las partículas de  
frita de hexametafosfato de sódico activadas y molturadas consistió en un menor  
desplazamiento hacia el rojo del modo Raman correspondiente al estiramiento simétrico de  
10 los oxígenos terminales en las unidades  $\text{PO}_2$  formados por cadenas de tetraedros tipo Q2  
que reduce desde un valor de desplazamiento Raman para la sal molturada a  $1163\text{ cm}^{-1}$   
hasta un valor de  $1161,5\text{ cm}^{-1}$  para la frita molturada (Figura 2). Este menor valor del  
desplazamiento Raman para las partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y  
molturada está asociado con una menor constante de fuerza de dicho enlace o una longitud  
15 de enlace mayor. Por lo tanto la red de tetraedros Q2 en la frita molturada presenta una red  
más abierta frente al material de partida de la sal de hexametafosfato de sodio.

Ejemplo comparativo 4: capacidad de absorción de agua de las partículas de la frita de  
hexametafosfato de sodio activadas y molturadas y de la sal de hexametafosfato de sodio  
20 molturada.

A efectos comparativos se evaluó la capacidad de absorción de agua de: la sal de  
hexametafosfato de sodio de partida, la sal de hexametafosfato de sodio de partida  
molturada, las partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y de las partículas  
25 de frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas del Ejemplo 3.

Las muestras se expusieron a una humedad ambiental del 40-45% durante 48 horas y La  
capacidad de absorción de agua se estudió mediante curvas termogravimétricas registradas  
en un equipo TGA Q50 de la casa TA Instruments.

30 En la Figura 3 se representan las curvas termogravimétricas comparativas correspondientes  
a la sal de hexametafosfato de sodio de partida (línea continua Figura 3a), la sal de  
hexametafosfato de sodio molturada (línea discontinua Figura 3a) las partículas de frita de  
hexametafosfato de sodio activada (línea continua Figura 3b) y las partículas de frita de  
35 hexametafosfato de sodio activadas y molturadas (línea discontinua Figura 3b). Las  
principales diferencias que se observaron entre las muestras consisten en el % de pérdida

de peso y las temperaturas a las que tiene lugar dichas pérdidas de peso. La sal de hexametafosfato de sodio de partida sufrió una pérdida de masa a 600 °C de un 2,5% en peso mientras que para las partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas dicha pérdida fue de 5,3% en peso y para las partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas fue de un 12,8% en peso.

Ejemplo comparativo 5: velocidad de disolución de las partículas de la frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas y de las partículas de sal de hexametafosfato de sodio molturadas.

A efectos comparativos se evaluó la velocidad de disolución de la sal de hexametafosfato de sodio molturadas y de las partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas del Ejemplo 3 con un tamaño promedio d50 de d90 de 8,5 y 44,3 µm. Para ello se determinó la variación de conductividad en una suspensión de 0,5 gramos del producto a evaluar en 50 ml de agua desionizada cuyo valor de conductividad es de 12,6 µS/cm.

En la Figura 4 se muestran los valores de conductividad (mS/cm) frente al tiempo para la sal de hexametafosfato de sodio molturada (símbolo cuadrado) y para las partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas (símbolo redondo). Aunque en ambos casos la máxima conductividad alcanzada fue la misma (Figura 4), de 3,83 mS/cm, en las partículas de frita se alcanzó este valor a los 200 segundos, mientras que la sal requiere un mayor tiempo para alcanzar dicho valor, unos 450 segundos. Los valores obtenidos para las partículas de frita de hexametafosfato de sodio activado y molturado con un tamaño de partícula caracterizado por un d50 de 4,2 µm y un d90 de 8,3 µm del ejemplo 2 fueron similares a los de las partículas activadas y molturadas con un tamaño promedio d50 de d90 de 8,5 y 44,3 µm. Por tanto, las partículas de la frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas presentan una mayor velocidad de disolución que la sal de hexametafosfato de sodio inicial molturadas.

Ejemplo 6: encapsulado de las partículas de la frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas en una matriz polimérica para dar un material compuesto.

Las partículas de frita de hexametafosfato de sodio activado y molturado con un tamaño de partícula caracterizado por un d50 de 4,2 µm y un d90 de 8,3 µm del ejemplo 2 se incorporaron a polietileno de baja densidad, LDPE (acrónimo del nombre en inglés).

En primer lugar las partículas se incorporaron a una granza de polímero LDPE dando lugar a un producto concentrado o *masterbach*. Para ello, las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas se secaron a una temperatura entre 80-160°C. Seguidamente, las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas fueron incorporadas en el polímero en un porcentaje en peso del 20% mediante procesos de mezclado, fundido y extrusión de polímero. En una primera etapa el polímero se fundió o se calentó hasta un estado visco-elástico, se mezcló con las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas. Luego el polímero fundido (o en estado visco-elástico) fue forzado a pasar a través de un dado también llamado cabezal, por medio del empuje generado por la acción giratoria de un husillo que gira concéntricamente y se le hace pasar por un molde encargado de darle la forma deseada en una extrusora de doble husillo en un rango de temperaturas entre 160-205°C obteniéndose el *masterbach* o material concentrado de partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas encapsuladas en una matriz polimérica.

Mediante la adición de granza de LDPE al producto concentrado o *masterbach* anteriormente descrito y mediante un nuevo procedimiento de mezclado, fundido y extrusión se obtuvo un material compuesto con un porcentaje en masa de partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activado y molturado embebidas en la película polimérica del 2% y un espesor de  $80 \pm 4 \mu\text{m}$ . Dicho material compuesto posee un aspecto uniforme y una elevada transparencia gracias a los valores de los índices de refracción de las partículas de frita 1,48 y del LDPE con un valor de 1,51. Se varió el porcentaje de partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activado y molturado que se incorporan en la matriz polimérica de LDPE de un 0,1 a un 5% en masa observándose resultados similares.

Se repitió el mismo proceso de obtención de un material compuesto concentrado y de obtención de un material compuesto con concentraciones desde un 0,1% hasta 5% en peso de partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activado y molturado utilizando polipropileno (PP). Además, el proceso se repitió también para obtener los materiales compuestos correspondientes de partículas de sal de hexametáfosfato.

#### Ejemplo 7: caracterización de las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas encapsuladas en una matriz polimérica.

El material compuesto descrito en el ejemplo 6 con un 2% de partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activado y molturado fue caracterizado mediante Microscopía

Raman Confocal (WITEC Alfa 500). La Figura 5 muestra una imagen Raman donde en cada pixel de la imagen se corresponde con un espectro Raman. Las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas se encuentran embebidas de forma aislada (de contorno y color más oscuro y señaladas con (1)) aisladas en la matriz continua de polímero LDPE (de color más claro y señalado con (2)). La Figura 5 muestra partículas de frita activadas y molturadas que están en el interior de la película de LDPE con valores de tamaño de partícula inferiores a las 15 micras.

10 Ejemplo 8: velocidad de disolución de las partículas de la frita de hexametáfosfato de sodio activadas, molturadas y encapsuladas en una matriz polimérica.

Se evaluó la velocidad de disolución de las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas, molturadas y encapsuladas en una matriz polimérica de LDPE del Ejemplo 6. Se determinó la variación de conductividad de 0,056 g de una película del material compuesto que contiene el 2% en peso de frita de hexametáfosfato de sodio activada y molturada, a evaluar en 100 ml de agua desionizada cuyo valor de conductividad es de  $3,3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . En la Figura 6 se muestran los valores de conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) frente al tiempo para las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas embebidas en polietileno de baja densidad. La conductividad alcanzada por el material compuesto en torno a los 900 segundos fue de  $5,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  dado que la conductividad del agua era de  $3,3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas encapsuladas en el polímero aportaban  $2,2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a la conductividad del agua. El valor normalizado de conductividad dado por unidad de gramo de sal y mililitro de agua tras 15 minutos se correspondía con  $0,196 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  que es un valor netamente inferior a los valores alcanzados por las partículas "libres" de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas a ese mismo tiempo del ejemplo 5 que se corresponden con  $0,766 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . De esta forma, la disolución de las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas embebidas en un polímero en una disolución acuosa, se ve disminuida notablemente por lo que se aumenta el tiempo de disponibilidad de las partículas inorgánicas en la matriz polimérica.

35 Ejemplo 9: caracterización de la superficie del material compuesto que comprende partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas encapsuladas en una matriz polimérica.

Se caracterizó la superficie de una película formada por el material compuesto que comprende partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas encapsuladas en una matriz polimérica según el ejemplo 6.

5 Dicha película fue sumergida en agua durante al menos 15 minutos. Seguidamente se extrajo, se secó en estufa a 60°C durante 1 hora y se observó nuevamente mediante Microscopía Raman Confocal. La Figura 7a muestra una imagen óptica confocal en la que se observa la presencia de pequeñas gotas de líquido (3) en la superficie del polímero (2) que se encuentran en la proximidad de las partículas de frita (4). Es decir dichas zonas de la  
10 superficie del material compuesto cercanas a una partícula de frita de hexametáfosfato de sodio activadas actúan como zonas hidrofílicas y el resto de la superficie actúa como zonas hidrofóbicas.

La figura 7b muestra los espectros Raman característicos de los principales elementos (4),  
15 (3) y (2) mostrados en la figura 7a. Un análisis mediante espectroscopía Raman de la naturaleza de las gotas esféricas de líquido (3) confirmó que dichas gotas contienen agua por la presencia de una banda Raman localizada en la región de 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$  y unidades estructurales de hexametáfosfato de sodio similares a las presentes en las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas dispersas y encapsuladas (4) en la  
20 película polimérica (2). Las gotas de líquido por tanto están estabilizadas por la presencia de unidades estructurales de hexametáfosfato de sodio, en particular por la presencia de oxígenos puente entre tetraedros P–O–que se encuentran fuertemente desplazados hacia el azul y de modos de estiramiento simétrico de los oxígenos terminales en las unidades  $\text{PO}_2$  que se encuentran desplazados hacia el rojo. Dichas modificaciones estructurales son  
25 indicativas de la presencia de unidades de tetraedros de fósforo despolimerizados. Los espectros Raman demostraron así mismo que las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas encapsuladas en la matriz polimérica (4) presentan agua en interior de la película polimérica tras su inmersión en agua. En menor medida, las partículas de frita activas, molturadas y dispersas en el interior del polímero sufren tras su inmersión en  
30 agua un proceso de despolimerización. La presencia de gotas conteniendo agua y unidades de tetraedros de fósforo despolimerizados permiten la coexistencia de regiones poliméricas con características hidrofóbicas junto a regiones hidrofílicas relacionadas con la presencia de partículas de frita activada de hexametáfosfato de sodio, molturada e incorporadas en la matriz polimérica.

35

La figura 8 muestra la superficie de la película polimérica formada por el material compuesto que comprende partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas encapsuladas en una matriz polimérica según el ejemplo 6. Dicha película fue expuesta a humedad ambiental durante 60 días y observada mediante microscopía electrónica de barrido (FESEM Hitachi S-4700). La película se observó tras su secado en estufa a 60°C durante 1 hora y tras depositar una capa de oro <100 nm en su superficie. La película muestra la presencia de múltiples gotas de líquido distribuidas sobre la superficie de la película polimérica (figura 8b). Las distancias entre gotas adyacentes de líquido observadas en la superficie del material compuesto son inferiores a 10 µm, presentando regiones donde la distancia entre gotas es incluso inferior a 1 µm. Estas gotas se generan por la existencia de vacío en la cámara de observación del microscopio electrónico y señalan la posiciones donde existen partículas de frita molturada dispersas en la matriz polimérica. Esta disposición de regiones hidrofílicas sobre una superficie hidrofóbica representa un aspecto no esperado de la encapsulación de las partículas de frita molturadas en la presente invención. Estas superficies son características de superficies anti suciedad (antifouling) que habitualmente se diseñan a partir de mezclas de polímero hidrofóbicos e hidrofílicos.

Ejemplo 10: Ensayo antimicrobiano de la superficie del material compuesto que comprende partículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas encapsuladas en una matriz polimérica.

Los ensayos antibacterianos realizados se basaron en la norma “ISO 22196:2011. *Measurement of antibacterial activity on plastics and other nonporous surfaces*”.

Se realizaron ensayos antimicrobianos sobre 8 muestras consistentes en una lámina polimérica incolora y translúcida. Dos tipos de polímeros: polietileno de baja densidad (LDPE) y polipropileno (PP) fueron estudiados. Para cada polímero se ensayaron 4 muestras: una lámina de polímero; una lámina de polímero que incorpora un 1% en peso de sal de hexametafosfato; una lámina de polímero y que incorpora un 0.5% en peso de micropartículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas; y una lámina de polímero que incorpora un 1% en peso de micropartículas de frita de hexametafosfato de sodio activadas y molturadas. En ambos caso las películas de material plástico se cortaron en piezas de 5 x 5 cm antes de la realización del ensayo.

Para la realización del ensayo se utilizaron los siguientes microorganismos:  
- Bacterias gram positivas: *Staphylococcus aureus* y *Listeria innocua*; y

- Bacteria gram negativa: *Escherichia coli*

Los microorganismos de ensayo fueron preincubados y cultivados de acuerdo a los requisitos de la norma ISO 22196. Tras su reconstitución, se preparó, para cada uno de los  
5 microorganismos, un inóculo a una concentración de  $10^6$  ufc/ml.

Las muestras (láminas poliméricas) se dispusieron en placas estériles y cada una de ellas fue inoculada con alícuotas de la suspensión preparada del microorganismo de ensayo utilizado en cada caso, de acuerdo con el tamaño de la superficie, tal como indica la norma  
10 ISO 22196. Posteriormente, se depositó un film de plástico estéril sobre cada alícuota de forma que se generó una capa fina de la suspensión debajo del film y en contacto con la superficie antibacteriana de la muestra. Tras la inoculación se realizó el recuento de microorganismos sobre 3 muestras para determinar la cantidad de microorganismos recuperados antes de la incubación. Para ello, se introdujeron las muestras inoculadas en  
15 una bolsa Stomacher® a la que se le añaden 10 ml de caldo de cultivo (Agar with Lecithin, Polysorbate SCDLP). Se procedió al lavado de la muestra y el film de forma que los microorganismos presentes sean recuperados en el caldo. Con la solución resultante, se recontaron los microorganismos en medio de cultivo *Plate Count Agar (PCA)*, a una temperatura de incubación de  $35 \pm 1^\circ\text{C}$  durante 48 horas.

20 Tras la inoculación del resto de muestras, se procedió a su incubación durante  $24 \pm 1$  h a  $35 \pm 1^\circ\text{C}$  y una humedad relativa mínima del 90%. Transcurrido el periodo de incubación, y siguiendo el procedimiento indicado previamente se realizó el recuento de las muestras, con objeto de determinar el valor de actividad antibacteriana de los materiales de ensayo.

25 A partir de los resultados obtenidos, se calculó la actividad antibacteriana que se expresará mediante el valor de reducción de la población de bacterias (R) definido como sigue:

$$R = U_t - A_t$$

Donde:

30 R: reducción de la población de bacterias (R) o reducción de la actividad bacteriana o reducción logarítmica (*log reduction*);

U<sub>t</sub>: media de los logaritmos del recuento de bacterias, en las muestras control (sin tratamiento antimicrobiano), tras 24h de incubación; y

35 A<sub>t</sub>: media de los logaritmos del recuento de bacterias, en las muestras con tratamiento antimicrobiano, tras 24h de incubación.

El número expresado como valor de reducción de la población de bacterias (R) es la capacidad de eliminación en base logarítmica, en un tiempo de 24 horas, de las bacterias que están en contacto con la superficie tratada con el agente antibacteriano. Cuanto más alto sea el factor R, más eficaz es la capacidad del material tratado para eliminar los microorganismos de ensayo.

Los ensayos se repitieron en cultivos mantenidos durante un mes en las condiciones de incubación.

10 Tabla 1. Resultados de los ensayos antimicrobianos.

Composición	R					
	S. Aureus		L. Innocua		E. Coli	
	t=24h	t=1 mes	t=24h	t=1 mes	t=24h	t=1 mes
LDPE control	0	0	0	0	0	0
LDPE + 1% sal	0	0	0	0	0	0
LDPE + 0,5% frita	4,08	3,27	4,44	2,7	4,10	5,62
LDPE + 1% frita	2,34	4,65	4,44	4,57	4,72	5,62
PP control	0	0	0	0	0	0
PP + 1% sal	0	0	0	0	0	0
PP + 0,5% frita	4,02	5,33	4,17	3,29	5,74	4,32
PP + 1% frita	4,02	4,17	4,17	3,29	5,74	5,29

Los valores de R corresponden con un producto efectivo antimicrobiano para ambos tipos de bacterias, bacterias gram positivas y gram negativas. La Tabla 1 muestra los resultados de los ensayos antimicrobianos realizados sobre las distintas muestras estudiadas. Cabe destacar que mientras las muestras control y las muestras de un material polimérico que comprenden sal de hexametfosfato de sodio inicial no han dado ningún valor de R, ñas muestras de un material compuesto que comprende partículas de frita de hexametfosfato de sodio activadas y molturadas encapsuladas en una matriz polimérica dieron valores de R

superiores a 2 y en la mayoría de los ensayos se registran valores  $R > 3$ . Por tanto, la Tabla 1 demuestra el efecto antimicrobiano de partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas encapsuladas en una matriz polimérica.

- 5 Además, cabe destacar los valores de R en tiempos mayores de 24 horas para los materiales compuestos que comprenden de 0,5 a 1% en masa de partículas de frita activadas y molturadas.

Ejemplo 11: Ensayo antimicrobiano de la superficie del material compuesto que comprende partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas encapsuladas en una matriz polimérica.

Se estudió la capacidad antimicrobiana de una lámina polimérica del material compuesto que comprende partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas encapsuladas en una matriz polimérica. Para ello se utilizó la técnica desarrollada Clean Trace™, surface Total ATP, para la evaluación de la carga de microorganismos con un marcador de ATP.

Para la realización del ensayo se utilizó una bacteria gram negativo, *Proteus mirabilis*. Dicha bacteria se diluyó en agua en una proporción 1/100, quedando una carga inicial de 4365 URL (unidades relativas de luz). Tras 24 h, se midió la carga de bacterias en dicha disolución acuosa resultando 1995 URL (Tabla 2).

Las muestras evaluadas como láminas poliméricas son: el material compuesto que comprende partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas encapsuladas en una matriz polimérica de LDPE con una carga del 1% en peso de partículas de frita frente al mismo producto sin dichas partículas. Además, en el mismo ensayo, se evaluó también una lámina polimérica de LDPE que comprende una carga de 1,6% en peso de un Vidrio antimicrobiano de plata soluble. Todas las muestras tenían el mismo tamaño, masa y grosor.

Los resultados fueron recogidos en URL (unidades relativas de luz), que determinan la presencia de bacterias en el agua, mediante ATP, que es una medida de energía y marca la presencia de bacterias.

35

Tabla 2. Ensayos antimicrobianos mediante marcador ATP.

Muestra	URL (24 Horas)
Patron agua	1995
Presente invención: LDPE con 1% frita	158
Lámina de LPDE sin aditivo	617
Material comparativo: LDPE con 1.6% en peso de un vidrio antimicrobiano que contiene Ag <sup>+</sup> , obtenido por extrusion	299

La Tabla 2 muestra los resultados de los ensayos antimicrobianos realizados sobre las distintas muestras estudiadas. En los ensayos realizados se demostró que la capacidad antimicrobiana estudiada mediante el test de ATP presenta una reducción mayor de unidades relativas de luz para un material compuesto que comprende partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas encapsuladas en una matriz polimérica, que para un material compuesto que comprende un aditivo estándar antimicrobiano basado en vidrio que comprende iones plata positivos (Ag<sup>+</sup>).

10

Una vez descrita suficientemente la naturaleza de la presente invención, así como al menos una forma de llevarla a la práctica, sólo queda añadir que en su conjunto y partes que la componen es posible introducir cambios de forma, materiales y de disposición siempre y cuando dichas alteraciones no varíen sustancialmente dicha invención.

**REIVINDICACIONES**

1. Material compuesto que comprende:
- 5 a) partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas obtenibles mediante un procedimiento de activación térmica que comprende las etapas de:
- 10 i) calentar una sal de hexametáfosfato de sodio hasta su fusión de forma que se obtenga una sal fundida de hexametáfosfato de sodio;
- ii) enfriar la sal fundida de hexametáfosfato de sodio obtenida en la etapa (i) súbitamente en medio seco para obtener partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas; y
- 15 iii) molturar las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas obtenidas en la etapa (ii) para obtener partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas; y
- b) una matriz polimérica;
- donde dichas partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas están embebidas en dicha matriz polimérica.
2. El material compuesto según la reivindicación 1, donde las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas tienen un parámetro d90 inferior a 10 micras.
- 20 3. El material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas comprenden un porcentaje en masa de agua absorbida superior al 2,5%.
- 25 4. El material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas tienen valores de índices de refracción comprendidos entre 1,4 y 1,6
- 30 5. El material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde dicho material compuesto comprende las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas en un porcentaje en masa en inferior a 60%.
- 35 6. El material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde dicho material compuesto comprende las partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas en un porcentaje en masa comprendido entre 0,1 y 5%.

7. El material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde la matriz polimérica es hidrófoba.
- 5 8. El material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, donde la matriz polimérica comprende al menos un polímero termoestable, al menos un polímero termoplástico o combinaciones de los mismos.
- 10 9. El material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que comprende unos valores de conductividad normalizados por gramo de partículas de frita y mililitros de agua de partículas de frita hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas tras 15 minutos en disolución acuosa inferiores a  $0,700 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .
- 15 10. El material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, que comprende áreas hidrofóbicas e hidrofílicas en su superficie.
11. El material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, que comprende al menos un aditivo antimicrobiano.
- 20 12. El material compuesto según la reivindicación 11, en donde dicho al menos un aditivo antimicrobiano se selecciona de derivados de plata, derivados de cobre, derivados de zinc, biocidas fenólicos, compuestos de amonio cuaternario, óxidos de titanio, fungicidas como el tiabendazol, vidrios antimicrobianos y combinaciones de los mismos.
- 25 13. Uso del material compuesto definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 como agente antimicrobiano.
14. Uso del material compuesto según la reivindicación 13 como agente antibacteriano frente a bacterias gram positivas y bacterias gram negativas.
- 30 15. Procedimiento de obtención del material compuesto definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 que comprende las etapas de:
- i) proporcionar
- 35 a) partículas de frita de hexametáfosfato de sodio activadas y molturadas obtenibles mediante un procedimiento de activación térmica que comprende las etapas de:

- 5
- i) calentar una sal de hexametfosfato de sodio hasta su fusión de forma que se obtenga una sal fundida de hexametfosfato de sodio;
  - ii) enfriar la sal fundida de hexametfosfato de sodio obtenida en la etapa (i) súbitamente en medio seco para obtener partículas de frita de hexametfosfato de sodio activadas; y
  - iii) molturar las partículas de frita de hexametfosfato de sodio activadas obtenidas en la etapa (ii) para obtener partículas de frita de hexametfosfato de sodio activadas y molturadas; y
- 10
- b) una matriz polimérica; y
  - ii) embeber dichas partículas de frita de hexametfosfato de sodio activadas y molturadas en dicha matriz polimérica.
16. Partículas de frita de hexametfosfato de sodio activadas y molturadas obtenibles mediante un procedimiento de activación térmica que comprende las etapas de:
- 15
- i) calentar una sal de hexametfosfato de sodio hasta su fusión de forma que se obtenga una sal fundida de hexametfosfato de sodio;
  - ii) enfriar la sal fundida de hexametfosfato de sodio obtenida en la etapa (i) súbitamente en medio seco para obtener partículas de frita de hexametfosfato de sodio activadas; y
- 20
- iii) molturar las partículas de frita de hexametfosfato de sodio activadas obtenidas en la etapa (ii) para obtener partículas de frita de hexametfosfato de sodio activadas y molturadas.
17. Procedimiento de activación térmica de una sal de hexametfosfato de sodio para dar lugar a las partículas de frita de hexametfosfato de sodio activadas y molturadas definidas en la reivindicación 16 que comprende las etapas de:
- 25
- i) calentar una sal de hexametfosfato de sodio hasta su fusión de forma que se obtenga una sal fundida de hexametfosfato de sodio;
  - ii) enfriar la sal fundida de hexametfosfato de sodio obtenida en la etapa (i) súbitamente en medio seco para obtener partículas de frita de hexametfosfato de sodio activadas; y
- 30
- iii) molturar las partículas de frita de hexametfosfato de sodio activadas obtenidas en la etapa (ii) para obtener partículas de frita de hexametfosfato de sodio activadas y molturadas.
- 35

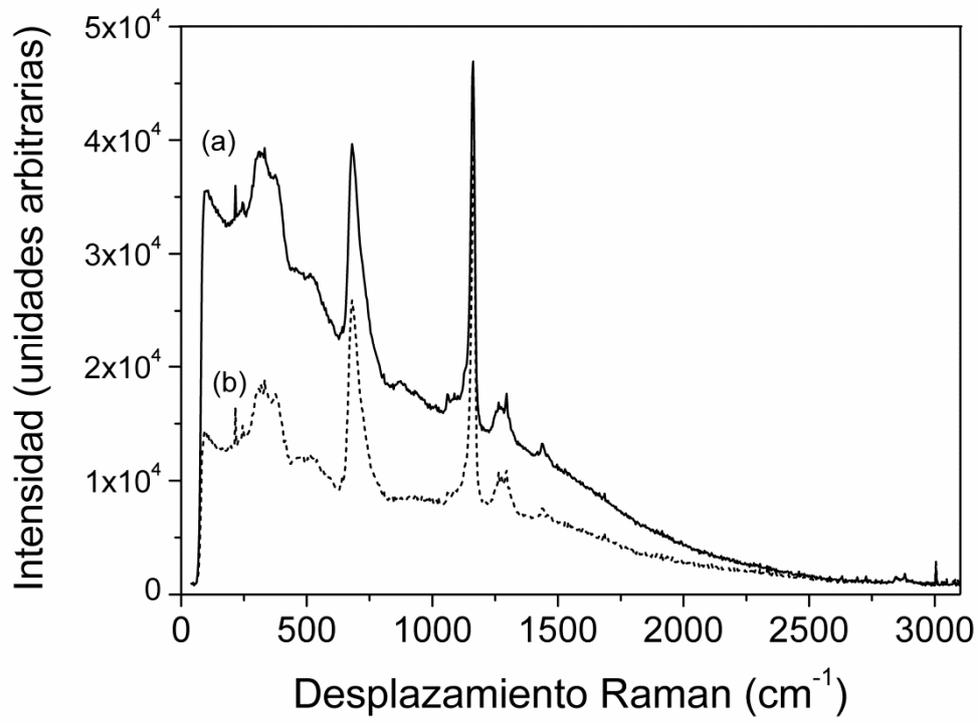


Figura 1

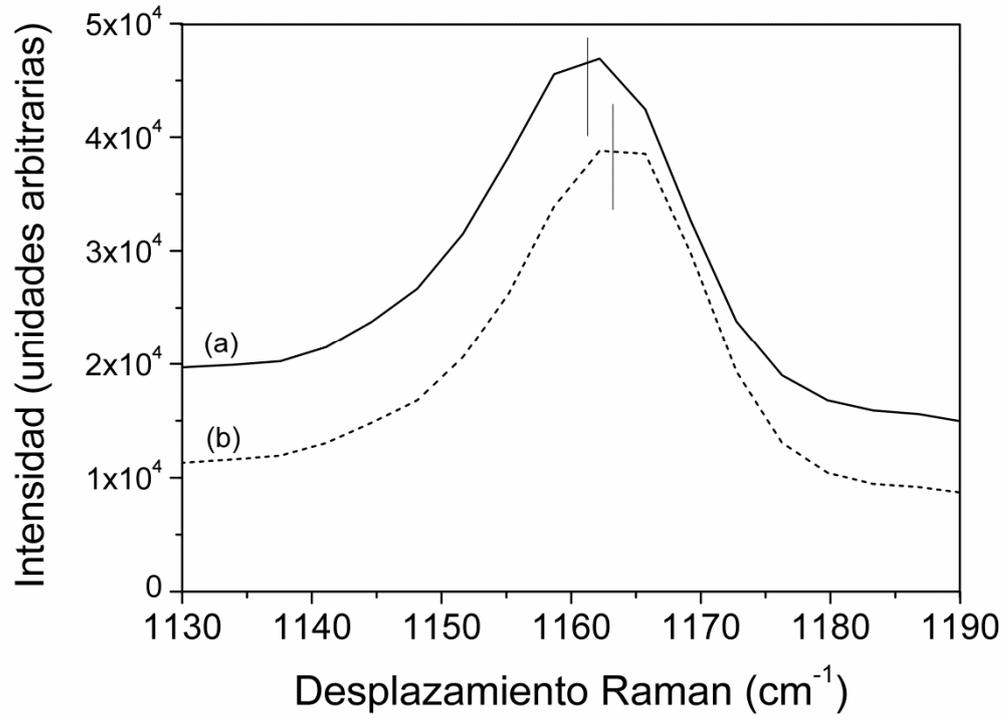


Figura 2

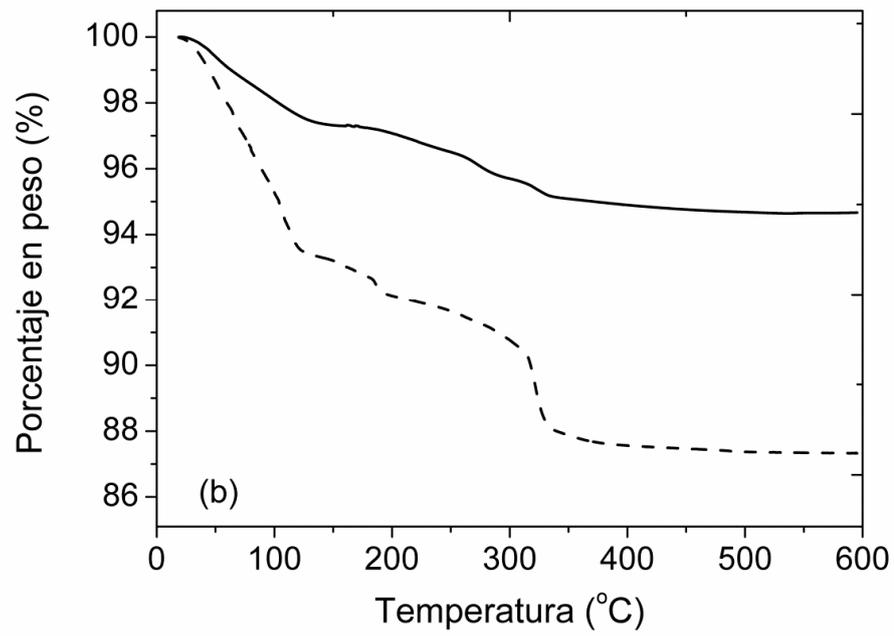
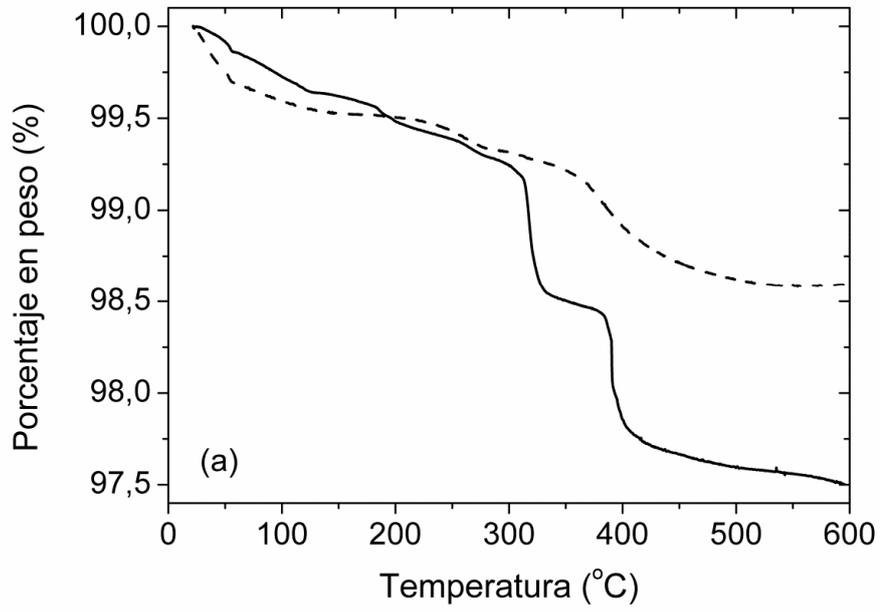


Figura 3

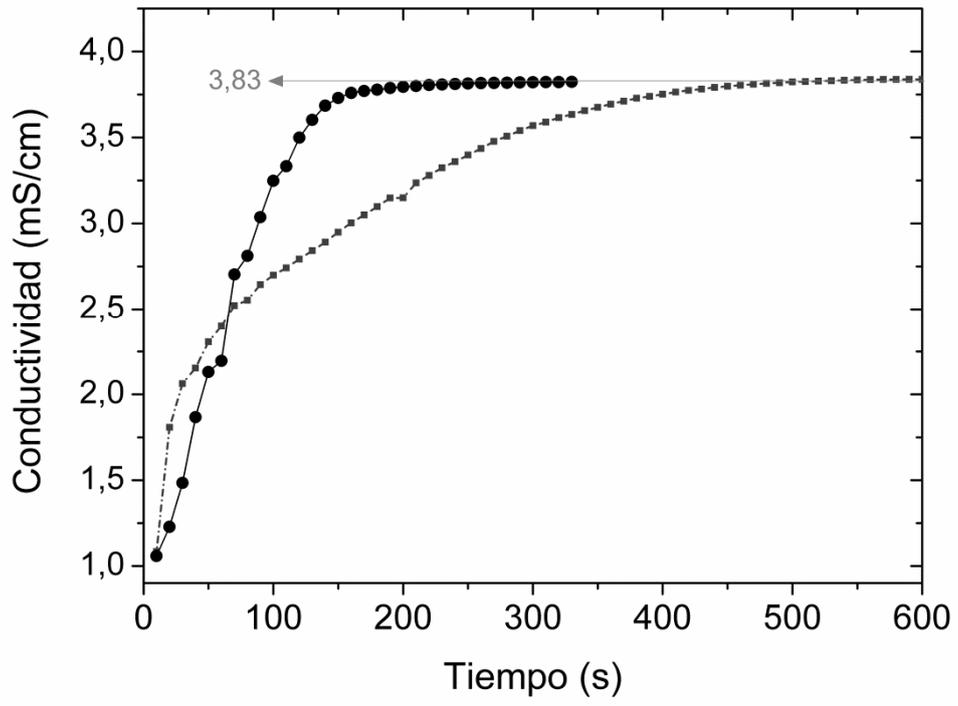


Figura 4

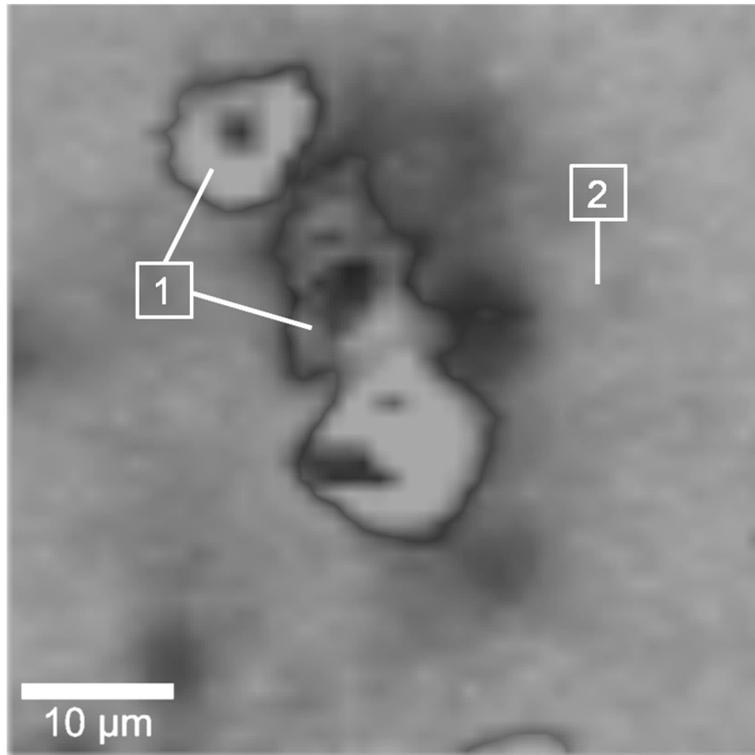


Figura 5

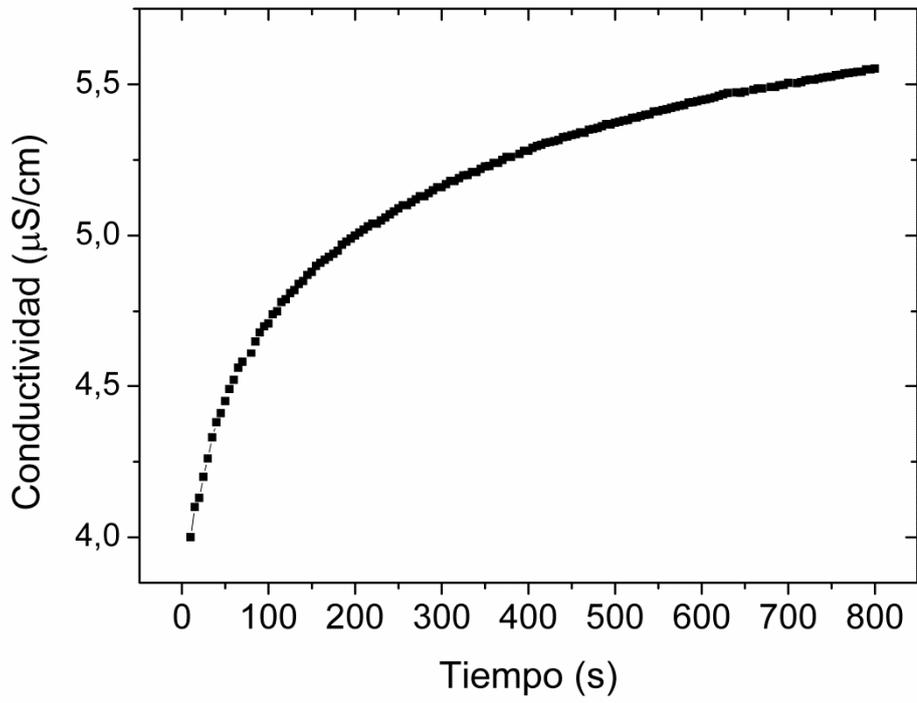


Figura 6

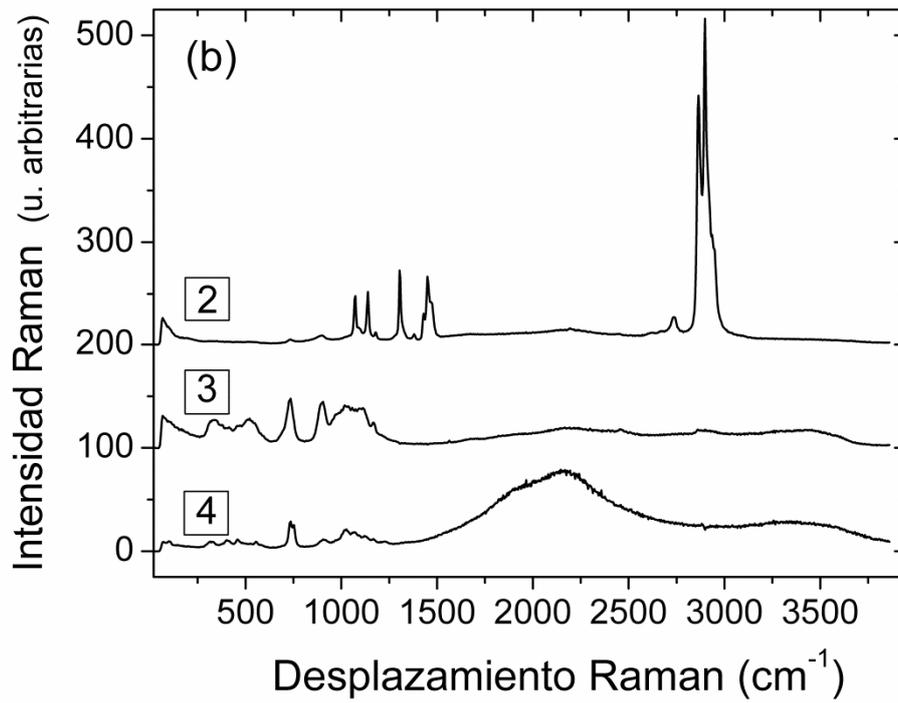
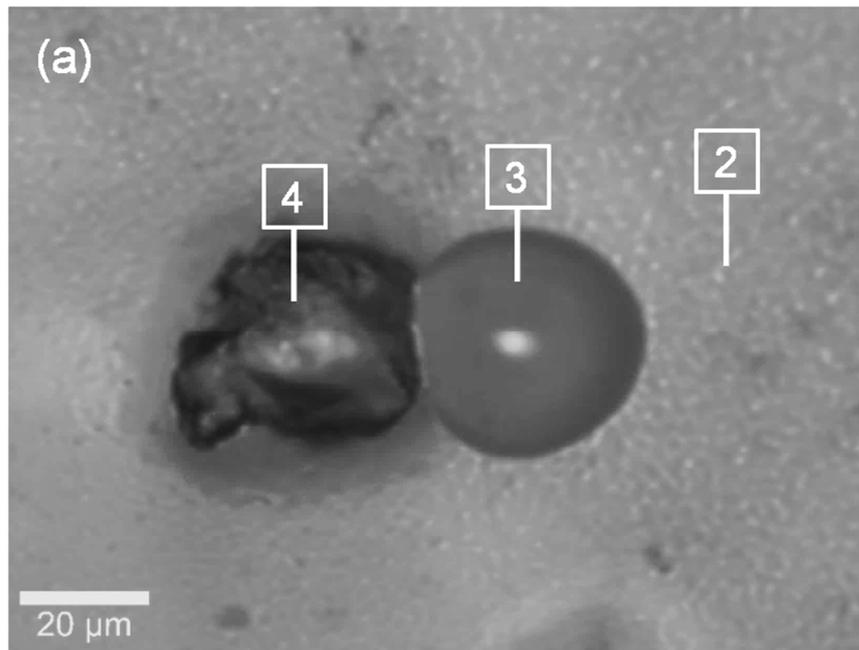


Figura 7

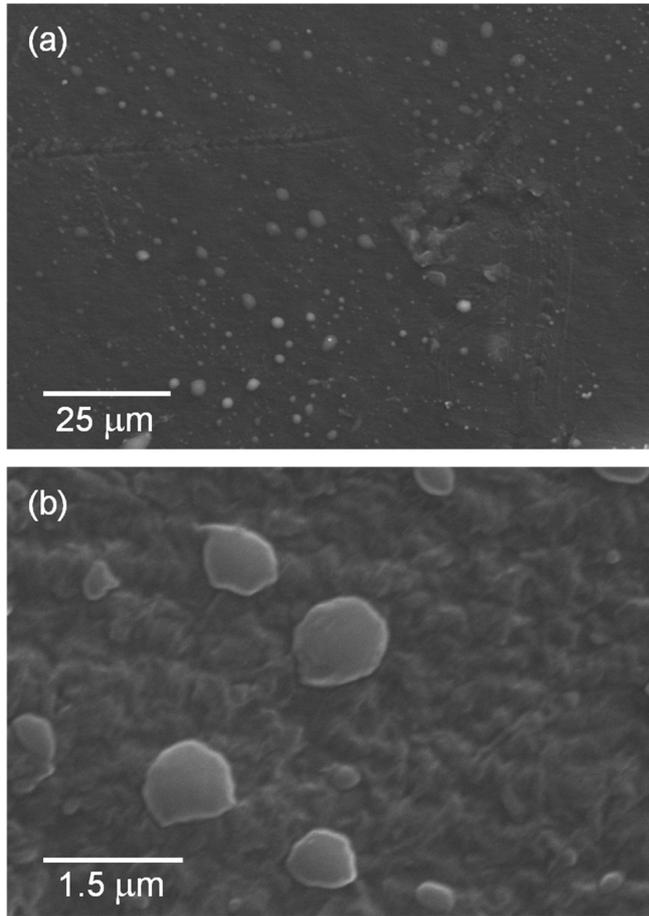


Figura 8



②① N.º solicitud: 201830547

②② Fecha de presentación de la solicitud: 05.06.2018

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
A	OBRITSCH, J.A. et al. "Antibacterial effects of long-chain polyphosphates on selected spoilage and pathogenic bacteria". JOURNAL OF FOOD PROTECTION, 01/07/2008, Vol. 71, Nº 7, páginas 1401-1405, <DOI: 10.4315/0362-028X-71.7.1401>, todo el documento.	1-17
A	OLMOS, D. et al. "Preparation and characterization of antimicrobial films based on LDPE/Ag nanoparticles with potential uses in food and health industries". NANOMATERIALS, 24/01/2018, Vol. 8, Nº 2, 60, páginas 1-16, <DOI: 10.3390/nano8020060>, todo el documento.	1-17
A	WO 2011129982 A2 (AVERY DENNISON CORPORATION) 20/10/2011, reivindicaciones 1, 10-13.	1-17

#### 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  
29.10.2018

Examinador  
M. Novoa Sanjurjo

Página  
1/2

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C08K3/32** (2006.01)  
**A01N25/34** (2006.01)  
**A01N59/26** (2006.01)  
**C01B25/30** (2006.01)

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

C08K, A01N, C01B

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

INVENES, EPODOC, REGISTRY, HCAPLUS, BIOSIS, INTERNET