

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 472 116**

21 Número de solicitud: 201232039

51 Int. Cl.:

**C08K 3/08** (2006.01)

**C08J 9/35** (2006.01)

**C08L 75/04** (2006.01)

**B82B 3/00** (2006.01)

**B82Y 30/00** (2011.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

**27.12.2012**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**27.06.2014**

Fecha de la concesión:

**09.04.2015**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**16.04.2015**

73 Titular/es:

**ASOCIACIÓN EMPRESARIAL DE  
INVESTIGACIÓN CENTRO TECNOLÓGICO DEL  
MUEBLE Y LA MADERA DE LA REGIÓN DE  
MURCIA (100.0%)  
C/ Perales, s/n  
30510 Yecla (Murcia) ES**

72 Inventor/es:

**NAVARRO BAÑÓN, María De Las Virtudes;  
FRANCÉS BUENO, Ana Belén;  
MARTÍNEZ MORCILLO, Luisa;  
MELERO MUÑOZ, Francisco José;  
AZORÍN SORIANO, Carlos y  
FERNÁNDEZ FERNÁNDEZ, Carmen**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de espuma de poliuretano con propiedades antimicrobianas y espuma de poliuretano así obtenida**

57 Resumen:

Procedimiento de fabricación de espuma de poliuretano con propiedades antimicrobianas y espuma de poliuretano obtenida.

Que comprende: preparar una dispersión de nanopartículas de plata disolviendo un agente estabilizante en un agente reductor de la plata; preparando una disolución de un precursor de la plata en un agente reductor; añadiendo la disolución de dicho precursor sobre la disolución de dicho agente estabilizante; y mezclando ambas disoluciones para dar una dispersión de plata metálica; y a continuación, añadir al sistema polioliol una cantidad de dispersión, agitar el conjunto; añadir al sistema poliisocianato la mezcla anterior con agitación; y verter la mezcla en el molde para el curado de la espuma a temperatura y presión ambiente. También se refiere a la espuma así obtenida para utilizar en medicina, farmacia, cosmética, textil, purificación de aguas u otros sectores que emplean espumas flexibles de poliuretano, en especial el sector descanso, colchonería y almohadas, y tapizado.

ES 2 472 116 B1

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de espuma de poliuretano con propiedades antimicrobianas y espuma de poliuretano así obtenida.

5

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de espuma flexible de poliuretano donde el producto acabado presenta propiedades antimicrobianas debido a la presencia de nanopartículas de plata en su matriz.

10

La presente invención proporciona un procedimiento de fabricación de espuma flexible de poliuretano donde las nanopartículas de plata son sintetizadas in situ y adicionadas en unas condiciones tal que la espuma de poliuretano obtenida presenta excelentes propiedades antimicrobianas a bajo coste.

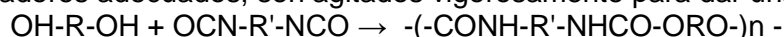
15

### Antecedentes de la invención

La espuma flexible de poliuretano es uno de los materiales más versátiles que existen. Es un polímero celular flexible y resistente, permeable al paso del aire y con mejores propiedades de amortiguamiento que cualquier otro producto sintético o natural.

20

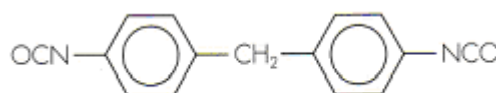
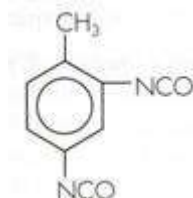
El poliuretano es un polímero que se obtiene mediante la reacción de condensación entre un poliisocianato y un poliol tipo éster o éter. Estos dos reactivos, junto con los aditivos y catalizadores adecuados, son agitados vigorosamente para dar una estructura polimérica celular:



25

Los isocianatos son compuestos que poseen el grupo  $\text{R-N=C=O}$  en su estructura, los cuales reaccionan con compuestos que contengan hidrógenos activos, como pueden ser, entre otros, polioles, alcoholes, agua, extendedores de cadena, aminas, ácidos, etc. Los isocianatos más empleados en la síntesis de espumas flexibles de poliuretano, aunque no los únicos, son TDI y MDI, cuya estructura química son, respectivamente:

30



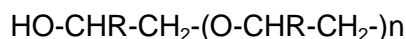
Otros isocianatos comúnmente usados en este tipo de síntesis son los isocianatos alifáticos como HDI, IPDI, HDMI, usados normalmente en forma de isocianatos modificados.

35

Los polioles comprenden una amplia variedad de compuestos que contienen grupos hidroxilos (-OH). Dentro de los polioles se incluyen los poliésteres y los poliéteres. Generalmente, ambos poseen alto peso molecular con grupos OH terminales. Para la formulación de espumas flexibles de poliuretano suelen emplearse aquellos que poseen larga cadena o alto peso molecular, y baja funcionalidad (2-3).

40

La fórmula general de los poliéteres es la siguiente:

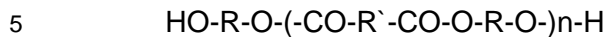


45

Dentro de los poliéteres, los más utilizados son el polietilenglicol (R:H) y el polipropilenglicol (R:CH<sub>3</sub>), también llamados óxido de polietileno (PEO) y óxido de propileno (PPO)

respectivamente.

La fórmula general de los poliésteres es:



Más del 90% de los polioles que se usan en la síntesis de los poliuretanos son poliéteres con grupos OH terminales.

10 En la formulación del poliuretano es importante tener en cuenta y controlar la relación de materias primas empleadas (relación poliol:isocianato). Para hallar la relación óptima a emplear se determina el peso equivalente de los reactivos que intervienen, así como el contenido en grupos reactivos (-OH y -NCO) de cada uno de ellos. Normalmente, se emplea un índice de isocianato, Ix (relación entre la cantidad de poliisocianato realmente utilizada en la formulación y la  
15 estequiométricamente necesaria para reacción con los hidrógenos activos presentes) en el rango de 0,9 a 1,4.

Además, en la formulación de las espumas flexibles de poliuretano es necesaria la incorporación de aditivos y catalizadores que favorezcan la reacción y la conduzcan hacia la vía de reacción  
20 deseada. Los aditivos comúnmente empleados son aminas terciarias, catalizadores organometálicos, inhibidores, agentes espumantes, surfactantes, siliconas, plastificantes, cargas, colorantes y pigmentos, retardantes de llama, etc.

Los pasos generales a seguir para la obtención de la espuma flexible de poliuretano son:

25 En primer lugar, se formula un sistema A o primer sistema que contiene el reactivo poliol tipo éster o éter junto con la totalidad de los aditivos necesarios en la reacción, mediante agitación mecánica vigorosa. A continuación, se añade la cantidad necesaria de un sistema B o segundo sistema que comprende un poliisocianato y se agita la mezcla durante un tiempo inferior al tiempo de crema del sistema, que es el tiempo que tarda la mezcla hasta que empieza a expandirse. Por último, se  
30 procede a verter la mezcla en el molde de trabajo y se le permite crecer libremente, dejando luego el tiempo necesario para el curado completo de la espuma, momento en el cual puede desmoldearse para obtener el producto acabado.

35 Una de las limitaciones que presentan las espumas flexibles de poliuretano es que, debido a su estructura propia, es un material propenso a la acumulación de bacterias y microorganismo, hecho que provoca su degradación y afecta a la salud del usuario final del producto elaborado con dicha espuma.

40 Existe una amplia diversidad de agentes antimicrobianos empleados en las espumas flexibles de poliuretano para proporcionar la propiedad antibacteriana deseada. Dichos agentes antimicrobianos suelen ser reactivos químicos que en mayor o menor grado, afectan a la reacción de espumación del poliuretano, o son tóxicos para el ser humano. Además, otros agentes antimicrobianos que han sido estudiados son productos naturales, como aloe vera, que con el  
45 paso del tiempo migra a la superficie del material, influyendo este hecho en las propiedades de la espuma, y perdiéndose así las propiedades antibacterianas del material.

La plata coloidal es muy eficaz frente a un amplio rango de bacterias (Gram positivas y Gram negativas), hongos y levaduras. La acción de la plata metálica consiste en inhibir las enzimas  
50 implicadas en el proceso respiratorio celular de los microorganismos, provocando así su muerte.

La solicitud de patente US 2004/007595, "*Antimicrobial polyurethane foam*" (2004), describe una

espuma con propiedades antimicrobianas en la que el agente antimicrobiano es Alpha San RC5000, de Milliken Corporation, un compuesto basado en plata iónica, presente en una concentración del 0,12 al 2,00 %.

5 Existen otras divulgaciones como, por ejemplo, la patente americana US 4.664.662 que describe un procedimiento para la obtención de una espuma flexible donde puede incorporarse una sal de plata (sulfadiazina de plata) como agente antibacteriano durante la fabricación de la espuma o bien puede incorporarse sumergiendo la espuma en una solución que contenga el agente antibacteriano.

10 También la patente americana US 4.937.273 describe un procedimiento para la fabricación de una espuma flexible de poliuretano con propiedades antibacterianas. En dicha patente se describe el problema de la durabilidad del efecto antibacteriano de las espumas impregnadas con agentes antibacterianos y postula que la difusión del agente antibacteriano a través de las celdas abiertas de la espuma es la responsable de la baja durabilidad del efecto antimicrobiano. Para solucionar dicho problema propone una espuma en la que el agente antibacteriano se incorpora en forma de iones soportados en una zeolita. El agente antibacteriano se añade en forma de polvo con un tamaño de diámetro de partícula comprendido entre 0,1 y 1  $\mu\text{m}$ .

20 La solicitud de patente americana US 2011/0200674 A1, "*Antimicrobial foam and method of manufacture*", describe un proceso de obtención de una espuma flexible antimicrobiana mediante la incorporación de nanopartículas de plata, donde la espuma es de celda abierta o cerrada aunque es preferible de celda abierta.

25 Sin embargo, en dicha solicitud de patente americana las nanopartículas empleadas son un producto comercial llamado *Smart Silver*, obtenido de NanoHorizons. Este producto es una dispersión que contiene nanopartículas de plata en dipropilenglicol y el rango de concentración de nanopartículas de plata en la espuma es de 0,20 – 0,01 % sobre el peso total de la espuma. Según se describe en dicha solicitud, la plata metálica ( $\text{Ag}^0$ ) se oxida por efecto de la humedad a plata iónica ( $\text{Ag}^+$ ) y es la plata iónica la que actúa como agente antimicrobiano en la espuma obtenida.

30 En dicha solicitud no se describe la obtención de la dispersión que contiene las nanopartículas de plata, ni se especifican las propiedades físicas, térmicas ni mecánicas de la espuma obtenida (densidad, dureza, módulo elástico), ni las aplicaciones de la misma.

35 Por lo tanto, no existe todavía en el estado de la técnica un procedimiento de fabricación de espuma flexible de poliuretano con propiedades antimicrobianas capaz de solventar los inconvenientes detectados hasta el momento.

#### 40 **Descripción de la invención**

Con el procedimiento de fabricación de espuma de poliuretano de la invención se consiguen resolver los inconvenientes citados, presentando además otras ventajas que se describirán más adelante.

45 La invención proporciona un procedimiento de fabricación de espuma de poliuretano que comprende preparar un primer sistema que comprende un polioli tipo éster o éter, preparar un segundo sistema que comprende un poliisocianato, mezclar y agitar ambos sistemas, verter la mezcla preparada en un molde para el curado de la espuma y, proceder al desmoldeo, que se caracteriza por el hecho de que además comprende:

i) preparar una dispersión de nanopartículas de plata, donde dicha dispersión presenta una concentración de nanopartículas de plata comprendida entre 0,5 y 10 %, preferiblemente comprendida entre el 2 y el 4% en peso con respecto al peso total de la dispersión, y donde dicha dispersión se prepara de acuerdo con las siguientes etapas:

5

- a) disolver un agente estabilizante en un agente reductor de la plata a una relación agente reductor:agente estabilizante comprendida entre 6:1 y 2:1, preferiblemente comprendida entre 3:1 y 2,5:1 partes en peso;
- b) preparar una disolución de un precursor de plata en un agente reductor de la plata en relación agente reductor:precursor comprendida entre 4:1 y 2:1, preferiblemente comprendida entre 3:1 y 2,5:1 partes en peso;
- c) añadir la disolución de dicho precursor sobre la disolución de dicho agente estabilizante; y
- d) mezclar ambas disoluciones, permitiendo dicha mezcla la reacción de reducción de la plata iónica a plata metálica para dar una dispersión de nanopartículas de plata en forma metálica ( $Ag^0$ );

10

15

ii) añadir a dicho primer sistema de poliol preparado previamente una cantidad de dicha dispersión de nanopartículas de plata comprendida entre 0,005 y 4 %, preferiblemente entre 0,01% y 0,5% en peso con respecto al peso de dicho primer sistema, y agitar la mezcla;

20

iii) manteniendo la agitación, añadir dicho segundo sistema de isocianato preparado previamente a la mezcla preparada en la etapa ii) y continuar con la agitación hasta un tiempo inferior al tiempo de crema del conjunto; y

25

finalmente, verter la mezcla resultante de la etapa iii) en el molde para el curado de la espuma de poliuretano con propiedades antibacterianas y, proceder al desmoldeo.

Ventajosamente, la espuma de poliuretano obtenida de acuerdo con el procedimiento de fabricación según la presente invención presenta buenas propiedades antimicrobianas, con durabilidad de su efecto antimicrobiano debido a que las nanopartículas de plata quedan retenidas en la matriz polimérica de la espuma, con una concentración reducida de nanopartículas de plata que la hace muy adecuada en medicina y farmacia como, por ejemplo, para gasas o apósitos, en cosmética y salud como, por ejemplo, parches o esponjas, en la industria textil como, por ejemplo, textiles recubiertos o textiles inteligentes, en la purificación de aguas como, por ejemplo, filtros. La espuma obtenida de acuerdo con el procedimiento de la invención tiene también aplicación en la fabricación de colchones, almohadas u otros productos de descanso, relleno tapizado y mobiliario tapizado, u en otros sectores donde comúnmente son empleadas las espumas flexibles de poliuretano.

30

35

En la presente invención el término "antimicrobiano" tiene su significado habitual y usual, que abarca agentes que presentan toxicidad a bacterias (Gram positivas y Gram negativas), hongos, virus, levaduras y otros microorganismos.

40

Ventajosamente, la incorporación de la dispersión de nanopartículas de plata, sintetizadas in situ tal y como se define en la etapa i) y detallada en las sub-etapas a)-d), en un momento determinado del procedimiento de fabricación de la espuma flexible de poliuretano proporciona excelentes propiedades antibacterianas a la espuma así obtenida con muy baja concentración de nanopartículas de plata en la espuma. Ventajosamente, la dispersión de nanopartículas de plata obtenida comprende nanopartículas donde la plata se encuentra en un estado de oxidación +0, es decir, se encuentra en forma de plata metálica ( $Ag^0$ ).

45

50

Por lo tanto, con el procedimiento según la invención, además de mejorar el comportamiento

antimicrobiano de las espumas de poliuretano, las nanopartículas quedan retenidas en la matriz del polímero aumentando la durabilidad del efecto antimicrobiano en la espuma. Otras ventajas son una concentración de nanopartículas de plata inferior a la utilizada hasta la fecha para conseguir un mismo efecto antimicrobiano con el consiguiente ahorro en la cantidad de materias primas a utilizar. Además, la adición de una concentración reducida de nanopartículas de plata asegura que las propiedades fisico-mecánicas de la espuma acabada no se vean afectadas negativamente.

También ventajosamente, la espuma de poliuretano con propiedades antimicrobianas según la presente invención no sufre un cambio de color con el paso del tiempo debido a la baja concentración de nanopartículas necesaria para conseguir las propiedades antibacterianas buscadas.

Ventajosamente, la síntesis de la dispersión de nanopartículas de plata puede llevarse a cabo in situ mediante una técnica relativamente fácil, sencilla y rápida, que, controlando rigurosamente los parámetros de síntesis, permite obtener partículas de tamaño y morfología uniforme. Esta diferencia también supone una gran ventaja económica ya que las dispersiones comerciales de nanopartículas son excesivamente caras y con concentraciones de nanopartículas ya preestablecidas.

De acuerdo con la presente invención, puede añadirse una concentración de dispersión de plata tan baja como 0,005 % en peso referido al peso del primer sistema. Además, si se tiene en cuenta la concentración de nanopartículas de plata en la dispersión (0,5 y 10 %, preferiblemente entre 2 y 4%), el total de nanopartículas añadido al total de la espuma resulta mucho menor, aproximadamente unas 50 veces inferior que en el estado de la técnica.

Así, por ejemplo, puede fabricarse una espuma que presenta una concentración de nanopartículas de plata de aproximadamente 0,00019 g por cada 100 g de espuma, donde además dichas nanopartículas de plata son plata metálica ( $Ag^0$ ) y donde además dicha plata metálica es la responsable de la destrucción de las bacterias o la responsable del efecto antimicrobiano en la espuma.

### Definiciones

Agente estabilizante – Compuesto capaz de evitar la aglomeración de las nanopartículas mediante su estabilización, bien por impedimento estérico o mediante efecto de repulsión de cargas. En la presente invención el agente estabilizante preferible es la polivinilpirrolidona (PVP). Pueden utilizarse otros compuestos con la misma función de estabilización de las nanopartículas de plata en dispersión que pueden encontrarse en la lista definida en el párrafo [0028] de la patente publicada US2006159603A1 y con número de concesión US 7575621 B2 la cual se incluye aquí por referencia.

Agente reductor de la plata - En la presente invención por agente reductor se entiende un agente capaz de reducir el estado de oxidación de la plata. El agente reductor según la invención es un poliol o una mezcla de polioles. Un poliol contiene átomos de carbono y grupos hidroxilo, aunque también puede contener otros átomo diferentes tales como el nitrógeno y el oxígeno. Los polioles preferibles para la preparación de una dispersión de nanopartículas de plata según la invención son los dioles, como pueden ser etilenglicol, propilenglicol y/o butilenglicol, aunque también pueden utilizarse alcoholes, tales como el propanodiol, butanodiol o glicerol, o cualquier otro compuesto definido en el párrafo [0022] de la patente publicada US2006159603A1 y con número de concesión US 7575621 B2 el cual se incluye aquí por referencia. Ventajosamente, el agente reductor de la plata a utilizar en la preparación de la dispersión será distinto al poliol utilizado en el

primer sistema para la fabricación de la espuma de poliuretano.

Precursor de la plata – En la presente invención por compuesto precursor de la plata se entiende cualquier compuesto de plata adecuado para preparar una dispersión de nanopartículas de plata, siendo dicho compuesto un óxido, hidróxido, sal, ácido orgánico (nitrato, nitrito, sulfato, carbonato, fosfato, etc...), acetato, oxalato, citrato o una mezcla de los mismos, o cualquier otro definido en los párrafos [0017] y [0018] de la patente publicada US2006159603A1 y con número de concesión US 7575621 B2 los cuales se incluyen aquí por referencia.

Preferiblemente, para la preparación de la dispersión de nanopartículas de plata se utilizará como agente reductor de la plata un poliol seleccionado entre etilenglicol, polipropilenglicol, butilenglicol, propanodiol, butanodiol o glicerol; como agente estabilizante, la polivinilpirrolidona (PVP) y como compuesto precursor de la plata, el nitrato de plata.

Para la fabricación de la espuma de poliuretano, el primer sistema comprende un poliol tipo éster o éter y puede contener aditivos. Preferiblemente el poliol es un poliéter con grupos OH terminales. El segundo sistema comprende un poliisocianato.

Forma parte de los conocimientos generales de un experto en la materia seleccionar el “poliol tipo éster o éter” e “isocianato” a utilizar como reactivos para la fabricación de una espuma flexible de poliuretano. No forma parte del objeto de la presente invención proteger el procedimiento, ni los reactivos habituales para la fabricación de una espuma flexible de poliuretano, por lo que las condiciones de un procedimiento estándar de fabricación de espuma flexible de poliuretano pueden encontrarse en los libros de consulta habitual por un conocedor de fabricación de espumas de poliuretano.

Es objeto de la presente invención un procedimiento para la fabricación de espuma flexible de poliuretano que comprende la adición de una dispersión de nanopartículas de plata de propiedades específicas que proporciona propiedades antimicrobinas a la espuma de poliuretano obtenida. Sorprendentemente, la invención proporciona una dispersión de nanopartículas de plata en forma metálica que queda retenida en la matriz de la espuma durante la fabricación de la misma.

Ventajosamente, la preparación de la dispersión de nanopartículas de plata comprende en la etapa d) llevar a cabo una agitación ultrasónica. Sorprendentemente, los autores de la presente invención han encontrado que una agitación ultrasónica evita la formación de aglomerados de nanopartículas de plata, proporcionando una dispersión con un tamaño de partícula, morfología y grado de dispersión más adecuada para añadirse a la fabricación de la espuma de poliuretano.

Alternativamente, la preparación de la dispersión de nanopartículas de plata comprende una etapa adicional de calentamiento. Así, después de la etapa i)-a), puede calentarse la disolución preparada de agente estabilizante y agente reductor hasta una temperatura comprendida entre 100 y 180 °C, preferiblemente comprendida entre 120 y 140°C. Se prosigue con el resto de etapas manteniendo la temperatura hasta completar la reacción de reducción en la etapa i)-d).

La preparación de la dispersión de nanopartículas de plata a añadir al procedimiento de fabricación de espuma flexible de poliuretano según la invención puede prepararse según tres vías muy similares aunque con pequeñas diferencias entre ellas. El tamaño de las nanopartículas obtenidas está entre 5 y 100 nm, preferiblemente entre 10 y 40 nm.

#### Preparación A

a) disolver un agente estabilizante en un agente reductor de la plata a una relación agente

reductor:agente estabilizante comprendida entre 4:1 y 2:1, preferiblemente comprendida entre 3:1 y 2,5:1 partes en peso; calentar la disolución preparada hasta una temperatura comprendida entre 100 y 180, preferiblemente comprendida entre 120 y 140 °C;

- b) preparar una disolución de un precursor de la plata en un agente reductor de la plata a una relación agente reductor:precursor comprendida entre 4:1 y 2:1, preferiblemente comprendida entre 3:1 y 1,5:1 partes en peso;
- c) añadir la disolución de dicho precursor sobre la disolución de dicho agente estabilizante rápidamente; y
- d) mezclar ambas disoluciones con agitación magnética, permitiendo dicha agitación la reacción de reducción de la plata iónica a plata metálica para dar una dispersión de nanopartículas de plata en forma metálica ( $\text{Ag}^0$ ), manteniendo la temperatura hasta completar la reacción de reducción.

#### Preparación B

- a) disolver un agente estabilizante en un agente reductor de la plata a una relación agente reductor:agente estabilizante comprendida entre 6:1 y 2:1, preferiblemente comprendida entre 4:1 y 3:1 partes en peso;
- b) preparar una disolución de un precursor de la plata en un agente reductor de la plata a una relación agente reductor:precursor comprendida entre 4:1 y 2:1, preferiblemente comprendida entre 3:1 y 2,5:1 partes en peso;
- c) añadir la disolución de dicho precursor sobre la disolución de dicho agente estabilizante lentamente; y
- d) mezclar ambas disoluciones con agitación ultrasónica, permitiendo dicha agitación la reacción de reducción de la plata iónica a plata metálica para dar una dispersión de nanopartículas de plata en forma metálica ( $\text{Ag}^0$ ).

#### Preparación C

- a) disolver un agente estabilizante en un agente reductor de la plata a una relación agente reductor:agente estabilizante comprendida entre 4:1 y 2:1, preferiblemente comprendida entre 3:1 y 2,5:1 partes en peso; calentar la disolución preparada hasta una temperatura comprendida entre 100 y 180 °C, preferiblemente comprendida entre 120 y 140 °C;
- b) preparar una disolución de un precursor de la plata en un agente reductor de la plata a una relación agente reductor:precursor comprendida entre 4:1 y 2:1, preferiblemente comprendida entre 3:1 y 1,5:1 partes en peso;
- c) añadir la disolución de dicho precursor sobre la disolución de dicho agente estabilizante lentamente; y
- d) mezclar ambas disoluciones manteniendo la temperatura para permitir que tenga lugar la reacción de reducción de la plata iónica a plata metálica para dar una dispersión de nanopartículas de plata en forma metálica ( $\text{Ag}^0$ );

#### **Descripción de una realización preferida**

A continuación, se incluyen ejemplos de la presente invención en los que tan sólo a título de ejemplo no limitativo, se describen realizaciones concretas de la invención, sin que las mismas representen una limitación del alcance de protección definido por las reivindicaciones adjuntas.

#### **Ejemplo 1**

##### Preparación – A de una dispersión de nanopartículas de plata

Se escogió como compuesto precursor de la plata el nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ); se utilizó etilenglicol (EG) como solvente poliol a modo de agente reductor de la plata, y polivinilpirrolidona (PVP) como agente estabilizante de las nanopartículas obtenidas.



Se disolvieron 50g de PVP en 150 g del solvente poliol (EG); se calentó esta solución hasta la temperatura a la que se desea llevar a cabo la reacción, en este caso 120°C; se disolvieron 5g del precursor de la plata ( $\text{AgNO}_3$ ) en 10g del solvente poliol (EG).

5 Se añadió la disolución del precursor sobre la solución del agente estabilizante lentamente mientras se agitó magnéticamente la mezcla a 500 rpm. Se mantuvo la temperatura y agitación durante 20 min para que se completara la reacción de reducción y se obtuvo una dispersión con una concentración del 3,5% de nanopartículas de plata, las cuales presentan un tamaño entre 10-20 nm.

#### 10 Estado de reducción de la plata

Se comprobó el estado de reducción de la plata por el método de precipitación de  $\text{AgCl}$  mediante la adición de  $\text{HCl}$ . A partir de dicho método puede determinarse la presencia de plata metálica o plata iónica en el medio. Así pues, la presencia de plata metálica con un estado de oxidación +0 no reaccionará con el anión  $\text{Cl}^-$  y la existencia de plata iónica con un estado de oxidación +1 sí reaccionará con el anión  $\text{Cl}^-$  apareciendo un precipitado blanco correspondiente a la sal  $\text{AgCl}$ .

15 A una alícuota de la dispersión obtenida en el ejemplo 1 se adicionó  $\text{HCl}$  de concentración de 0,1N, no observándose la aparición de ningún precipitado blanco, por lo que se concluyó que toda la plata proveniente del precursor  $\text{AgNO}_3$  había quedado reducida a plata metálica ( $\text{Ag}^0$ ).

#### 20 Ejemplo 2

##### Preparación – B de una dispersión de nanopartículas de plata

25 Se escogió como compuesto precursor de la plata el nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ); se utilizó etilenglicol (EG) como solvente poliol a modo de agente reductor de la plata, y polivinilpirrolidona (PVP) como agente estabilizante de las nanopartículas obtenidas.

30 Se disolvieron 50g de PVP en 150 g del solvente poliol (EG); se disolvieron 5g del precursor de la plata ( $\text{AgNO}_3$ ) en 10g del solvente poliol (EG). Se añadió la disolución del precursor sobre la solución del agente estabilizante lentamente. Se dejó transcurrir la reacción hasta completar bajo agitación ultrasónica a 10 W/mL durante 20 minutos (SONOPLUS HD3200, micropunta TT13) y se obtuvo una dispersión con una concentración del 2,7% de nanopartículas de plata, las cuales presentan un tamaño entre 10-20 nm.

#### 35 Estado de reducción de la plata

Se comprobó el estado de reducción de la plata por el método de adición de  $\text{HCl}$ .

40 A una alícuota de la dispersión obtenida en el ejemplo 2 se adicionó  $\text{HCl}$  de concentración de 0,1N, no observándose la aparición de ningún precipitado blanco, por lo que se concluyó que toda la plata proveniente del precursor  $\text{AgNO}_3$  había quedado reducida a plata metálica ( $\text{Ag}^0$ ), y por consiguiente, al no intervenir la plata metálica en la reacción de formación de la espuma de poliuretano, puede concluirse que la espuma de poliuretano comprende plata metálica.

#### Estudio por TEM de las nanopartículas de plata en la dispersión

45 Se llevó a cabo un estudio por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las nanopartículas de plata de la dispersión obtenida de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2. Se observó que la vía de preparación – B de la dispersión de nanopartículas de plata en la que la reacción transcurrió bajo agitación ultrasónica presentaba nanopartículas de menor tamaño y una mejor dispersión de éstas.

**Ejemplo 3****Procedimiento de fabricación de espuma de poliuretano con la dispersión de nanopartículas obtenidas de acuerdo con el Ejemplo 1 – Preparación-A**

5 Para la obtención de la espuma de poliuretano con la dispersión de nanopartículas de plata se procedió como sigue:

10 Se preparó un primer sistema que comprendía un compuesto basado en poliol poliéter, con un contenido en OH de 55 mg KOH/g. Dicho sistema se encuentra disponible comercialmente por BASF Poliuretanos S.A., (CosyPUR 5206/141).

15 Se preparó un segundo sistema que comprendía un compuesto basado en MDI (Difenilmetano-diisocianato) con un contenido en grupos NCO de 33 %. Dicho sistema se encuentra disponible comercialmente por BASF Poliuretanos S.A., (ISO 145/41).

Se estableció una relación poliol:isocianato para llevar a cabo la espumación del poliuretano de 100:53 y se procedió como sigue para obtener la espuma viscoelástica de poliuretano de acuerdo con la presente invención:

20 Se incorporaron 0,023 g de la dispersión de nanopartículas obtenida por la Preparación –A descrita en el Ejemplo 1 a 45 g del primer sistema, de forma que se consigue una concentración de dispersión de nanopartículas de plata de 0,05% en peso respecto al peso del primer sistema. Se agitó vigorosamente la mezcla mediante agitación mecánica con Heidolph a 2000 rpm durante 60 segundos.

25 Se pesaron 23,85g del segundo sistema y se añadieron rápidamente a la mezcla anterior mientras se mantenía la agitación mecánica a 2000 rpm. Se continuó la agitación mecánicamente a 2000 rpm durante 5-10 segundos más.

30 Una vez obtenida la mezcla homogénea, se vertió en el molde con el diseño deseado y se dejó el libre crecimiento de la espuma a temperatura y presión atmosférica, registrando los tiempos característicos de la reacción. El tiempo de crema apareció a los 15-20 segundos, el tiempo de hilo fue entre los 75-90 segundos, mientras que el tiempo de subida fue de 140-160 segundos.

35 Transcurrido el tiempo necesario de curado de la espuma, en este caso superior a 7 minutos, se procedió a la extracción de la espuma final del molde. Se obtuvo una espuma con una concentración de dispersión de plata según el Ejemplo 1 de 0,033 % respecto al peso total del material espumado.

40 Con este proceso de espumación se obtuvieron espumas de densidad 45-55 kg/m<sup>3</sup>, propiedad independiente de la concentración de nanopartículas debido a la baja cantidad de dispersión de plata adicionada.

**Ejemplo 4****Procedimiento de fabricación de espuma de poliuretano con la dispersión de nanopartículas obtenidas de acuerdo con el Ejemplo 2 – Preparación – B**

Para este ejemplo se utilizó un primer sistema y un segundo sistema de composición igual a la del ejemplo anterior (Ejemplo 3).

50 Se estableció una relación poliol:isocianato para llevar a cabo la espumación del poliuretano de 100:53, y se procedió como sigue: Se incorporaron 0,005 g de la dispersión de nanopartículas obtenida por el procedimiento descrito en el Ejemplo 2 a 45 g del primer sistema, obteniéndose de

esta forma una concentración de dispersión de plata de 0,01% respecto al peso del primer sistema preparado previamente. Se agitó vigorosamente la mezcla mediante agitación mecánica con Heidolph a 2000 rpm durante 60 segundos.

5 Se pesaron 23,85g del segundo sistema y se añadieron rápidamente a la mezcla anterior mientras se mantenía la agitación mecánica a 2000 rpm. La mezcla con todos los reactivos se agitó mecánicamente a 2000 rpm durante 5-10 segundos más.

10 Una vez obtenida una mezcla homogénea, se vertió en el molde con el diseño deseado y se dejó el libre crecimiento de la espuma a temperatura y presión atmosférica, registrando los tiempos característicos de la reacción. El tiempo de crema apareció a los 15-20 segundos, el tiempo e hilo fue entre los 75-90 segundos, mientras que el tiempo de subida fue de 140-160 segundos, comprobando así que el proceso de espumación no se ve afectado por la cantidad de dispersión de plata adicionada.

15 Transcurrido el tiempo necesario de curado de la espuma, en este caso superior a 7 minutos, se procedió a la extracción de la espuma final del molde.

20 Con este proceso de espumación se obtuvieron espumas de densidad 45-55 kg/m<sup>3</sup>, propiedad independiente de la concentración de nanopartículas debido a la baja cantidad de dispersión de plata adicionada.

#### Estudio de actividad antimicrobiana de las espumas de poliuretano obtenidas añadiendo la dispersión de nanopartículas de plata

25 Se comprobó la actividad antimicrobiana de las espumas obtenidas frente a dos tipos de microorganismos, *Klebsiella Pneumoniae* y *Staphylococcus Aureus*, siguiendo el procedimiento definido por la normativa AATCC 100-2004.

30 El AATCC *Test Method* 100 permite un procedimiento cuantitativo para la evaluación del grado de actividad antibacteriana de los materiales textiles tratados mediante algún tratamiento antibacteriano. Este método consiste en la inoculación del material a estudiar con un microorganismo adecuado mediante la adición del inóculo a la muestras, de forma que transcurridas 24 horas de contacto entre el microorganismo y el material, se hace una extracción, el extracto obtenido se siembra en el medio del cultivo adecuado, y se deja incubar a la  
35 temperatura óptima de crecimiento del microorganismo. Luego se hace el recuento de colonias del microorganismo ensayado en las placas petri y se determina el porcentaje de reducción del microorganismo.

40 Se sometieron a evaluación las espumas con concentración de dispersión de plata obtenida por las Preparaciones - A y - B detalladas en los Ejemplos 3 y 4 para comprobar su efectividad antimicrobiana.

45 Así pues, se sometió a un primer ensayo muestras de espuma de concentración 0,01% de dispersión de plata en base al primer sistema utilizado para la fabricación de la espuma de poliuretano. El valor de % mostrado en las tablas que se incluyen a continuación hace referencia al porcentaje de reducción del crecimiento de los microorganismos. Por lo tanto, un valor de 0 indica que la muestra no tiene actividad antibacteriana, y un valor de 100 indica que la muestra es totalmente antibacteriana o antimicrobiana.

50 Los valores obtenidos para este primer ensayo antibacteriano contra los dos tipos de microorganismos estudiados fueron los que se muestran en la tabla1 que sigue:

Tabla 1

Microorganismo	Espuma con 0,01% dispersión obtenida por Preparación - B (Ejemplo 4)
<i>Staphylococcus aureus</i>	97,61 %
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	100 %

5 Como puede observarse en la Tabla 1, la espuma de poliuretano con incorporación de 0,01% de dispersión de nanopartículas de plata sintetizadas por el método de Preparación-B (en peso en base al primer sistema preparado en base polioliol) es eficaz contra los dos tipos de microorganismos estudiados, sin ser este ensayo limitante para otros microorganismos.

10 La actividad antimicrobiana de la espuma con una concentración de 0,01% y con concentración 0,05% de dispersión de nanopartículas de plata sintetizadas por la Preparación - A (Ejemplo 3) fue igualmente efectiva, obteniéndose unos porcentajes de reducción de microorganismos de 98,21 % y 96,58 % frente a *Staphylococcus aureus* y *Klebsiella pneumoniae*, respectivamente.

#### Propiedades de la espuma final

15 Se evaluaron las propiedades térmicas y físicas de las espumas sintetizadas, las cuales contenían concentración variable de las diferentes dispersiones de nanopartículas de plata, pudiendo afirmar que debido a la baja concentración necesaria para obtener la actividad antimicrobiana buscada, dichas propiedades no se vieron afectadas.

20 Las espumas viscoelásticas de referencia presentaban una densidad aproximada de 52kg/m<sup>3</sup>, mientras que las espumas que incorporan las dispersiones de plata sintetizadas tienen una densidad en el rango de 50-55 kg/m<sup>3</sup>.

25 También se comprobó la temperatura de descomposición de las espumas para evaluar la influencia de las nanopartículas en la estructura química del poliuretano. No se observó ninguna diferencia en dicha temperatura.

30 Otra ventaja derivada de la baja concentración necesaria de nanopartículas de plata fue que la espuma no sufrió ninguna variación de color. Sin embargo, las espumas con una concentración de nanopartículas significativamente superior, alrededor del 4% en peso de dispersión con respecto al primer sistema, presentan un cambio de color a una tonalidad anaranjada.

35 A pesar de que se ha hecho referencia a realizaciones concretas de la invención, es evidente para un experto en la materia que el procedimiento de fabricación de espuma de poliuretano descrito es susceptible de numerosas variaciones y modificaciones, y que todos los detalles mencionados pueden ser sustituidos por otros técnicamente equivalentes, sin apartarse del ámbito de protección definido por las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de fabricación de espuma de poliuretano que comprende preparar un primer sistema que comprende un poliol tipo éster o éter, preparar un segundo sistema que comprende un poliisocianato, mezclar y agitar ambos sistemas y, finalmente, verter la mezcla preparada en un molde para el curado de la espuma de poliuretano y, proceder al desmoldeo,

**caracterizado por el hecho de que** además comprende:

10 i) preparar una dispersión de nanopartículas de plata, donde dicha dispersión presenta una concentración de nanopartículas de plata comprendida entre 0,5 y 10%, preferiblemente comprendida entre el 2 y el 4% en peso con respecto al peso total de la dispersión, y donde dicha dispersión se prepara de acuerdo con las siguientes etapas:

- 15 a) disolver un agente estabilizante en un agente reductor de la plata a una relación agente reductor:agente estabilizante comprendida entre 6:1 y 2:1 partes en peso;
- b) preparar una disolución de un precursor de la plata en un agente reductor de la plata a una relación precursor:agente reductor comprendida entre 4:1 y 2:1 partes en peso;
- 20 c) añadir la disolución de dicho precursor sobre la disolución de dicho agente estabilizante; y
- d) mezclar ambas disoluciones, permitiendo dicha mezcla la reacción de reducción de la plata iónica a plata metálica para dar una dispersión de nanopartículas de plata en forma metálica ( $Ag^0$ );

25 ii) añadir a dicho primer sistema preparado previamente una cantidad de dicha dispersión de nanopartículas de plata comprendida entre 0,005 y 4% en peso con respecto al peso de dicho primer sistema, y agitar el conjunto;

30 iii) manteniendo la agitación, añadir dicho segundo sistema preparado previamente a la mezcla preparada en la etapa ii) y continuar con la agitación hasta un tiempo inferior al tiempo de crema del conjunto;

finalmente, verter la mezcla resultante de la etapa iii) en el molde para el curado de la espuma de poliuretano con propiedades antibacterianas y, proceder al desmoldeo.

35 2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde en dicha etapa i)-d) dicha mezcla se lleva a cabo bajo agitación ultrasónica.

40 3. Procedimiento según la reivindicación 1, donde después de la etapa i)-a) se calienta la disolución del agente estabilizante y el agente reductor hasta una temperatura comprendida entre 100 y 180°C, preferiblemente comprendida entre 120 y 140°C, y se mantiene la temperatura hasta completar la reacción de reducción de la etapa i)-d).

45 4. Procedimiento según la reivindicación 1, donde en dicha etapa i)-a)-b) dicho agente reductor de la plata es un poliol o una mezcla de polioles.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, donde dicho poliol se selecciona entre etilenglicol, polipropilenglicol, butilenglicol, propanodiol, butanodiol o glicerol.

50 6. Procedimiento según la reivindicación 1, donde en dicha etapa i)-a) dicho agente estabilizante es polivinilpirrolidona (PVP).

7. Procedimiento según la reivindicación 1, donde en dicha etapa i)-b) dicho precursor de la plata

es nitrato de plata.

- 5 8. Procedimiento según la reivindicación 1, donde en dicha etapa i)-c) dicha disolución de dicho precursor se añade lentamente sobre dicha disolución de dicho agente estabilizante.
9. Procedimiento según la reivindicación 1, donde en dicha etapa i)-a) dicha relación agente reductor:agente estabilizante está comprendida entre 3:1 y 2,5:1 partes en peso.
- 10 10. Procedimiento según la reivindicación 1, donde en dicha etapa i)-b) dicha relación precursor:agente reductor está comprendida entre 3:1 y 2,5:1 partes en peso;
11. Procedimiento según la reivindicación 1, donde en dicha etapa ii) se añade una cantidad de dispersión de nanopartículas de plata comprendida entre 0,01% y 0,5% en peso con respecto al peso de dicho primer sistema.
- 15 12. Procedimiento según la reivindicación 1, donde en dicha etapa ii) dicho primer sistema comprende un poliol tipo éster o éter y por lo menos un aditivo.
- 20 13. Procedimiento según la reivindicación 12, donde dicho poliol es un poliéter con grupos OH terminales.
14. Procedimiento según la reivindicación 1, donde en dicha etapa iii) dicho primer sistema comprende un poliol tipo éster o éter y por lo menos un aditivo.
- 25 15. Espuma flexible de poliuretano con propiedades antibacterianas obtenida de acuerdo con el procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 para su empleo en medicina, farmacia, cosmética, industria textil o purificación de aguas, sector descanso y tapizado.



②① N.º solicitud: 201232039

②② Fecha de presentación de la solicitud: 27.12.2012

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2005134662 A1 (CHO SEO-HYUN et al.) 23.06.2005, párrafos [0003],[0040]-[0043].	1-15
A	US 2006159603 A1 (VANHEUSDEN KAREL et al.) 20.07.2006, párrafos [0070]-[0081].	1-14
A	US 2012322903 A1 (KARANDIKAR BHALCHANDRA M et al.) 20.12.2012, párrafos [0018],[0067]; ejemplo 1.	1-15
A	EP 1964580 A1 (MOELNLYCKE HEALTH CARE AB) 03.09.2008, ejemplo 1.	1-15

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  
11.04.2014

Examinador  
M. C. Bautista Sanz

Página  
1/4

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C08K3/08** (2006.01)

**C08J9/35** (2006.01)

**C08L75/04** (2006.01)

**B82B3/00** (2006.01)

**B82Y30/00** (2011.01)

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

C08K, C08J, C08L, B82B, B82Y

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

INVENES, EPODOC, WPI, BD texto completo (WO, EP, US, GB, AU, CA), HCAPLUS



Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 10.04.2014

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-15	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-15	<b>NO</b>

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

**Base de la Opinión.-**

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

**1. Documentos considerados.-**

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2005134662 A1 (CHO SEO-HYUN et al.)	23.06.2005
D02	US 2006159603 A1 (VANHEUSDEN KAREL et al.)	20.07.2006

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

El objeto de la invención es un procedimiento de fabricación de una espuma de poliuretano con propiedades antimicrobianas y la espuma así obtenida.

El documento D01 divulga un procedimiento de obtención de espumas de poliuretano que contiene entre 0,1 y 5% de nanopartículas de plata como agente antibacteriano. Estas nanopartículas se obtienen a partir de la reducción de nitrato de plata en una solución acuosa que además contiene un surfactante (monolaurato de polioxietilensorbitan) e hidracina como agente reductor. El procedimiento de preparación de las espumas consiste en la reacción de un poliisocianato con un monoalcohol, un polioliol, un catalizador, triclorofluorometano (surfactante), plata de tamaño nanométrico obtenida previamente y un regulador de las celdas. Las espumas obtenidas son empleadas en cartuchos de impresión. Ver párrafos [0003] y [0040]-[0043].

La diferencia entre el documento D01 y la reivindicación 1 de la solicitud está en que en el primero, la dispersión de nanopartículas se agrega a la mezcla conjunta de los componentes formadores del poliuretano mientras que en la solicitud se mezcla previamente con el polioliol y posteriormente con el poliisocianato. En ambos casos, el resultado es una dispersión polimérica homogénea y apta para su conformado como espuma. En consecuencia, en ausencia en descripción de otra ventaja técnica asociada, se considera que la mezcla secuencial de las dispersiones constituye una alternativa que el experto en la materia consideraría sin el ejercicio de esfuerzo inventivo de cara a la obtención de una mezcla apta para su conformado.

Por lo tanto, las reivindicaciones 1 y 15 no cumplen con el requisito de actividad inventiva según el artículo 8.1. de la Ley 11/1986 de Patentes.

El resto de reivindicaciones dependientes 2 a 14 tampoco cumplen con el requisito de actividad inventiva dado que, bien están recogidas en D01 o bien son conocidas en el estado de la técnica (ver procedimiento de preparación de nanopartículas de plata D02: párrafos [0070]-[0081]).

En consecuencia la invención tal y como se define en las reivindicaciones 1 a 15 no tienen actividad inventiva (Art. 8.1. Ley 11/1986 de Patentes).