



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 526**

51 Int. Cl.:  
**A61L 2/232** (2006.01)  
**A61L 2/16** (2006.01)  
**B05D 3/14** (2006.01)  
**A61L 101/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06723684 .4**  
96 Fecha de presentación : **24.03.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1890731**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.02.2008**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de un revestimiento de efecto antimicrobiano en una superficie técnica.**

30 Prioridad: **13.06.2005 DE 10 2005 027 347**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.05.2011**

73 Titular/es: **Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der Angewandten Forschung e.V.**  
**Hansastraße 27C**  
**80686 München, DE**

72 Inventor/es: **Sandmeier, Dieter y**  
**Kensbock, Eva**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 358 526 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de un revestimiento de efecto antimicrobiano en una superficie técnica.

Campo técnico

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un revestimiento de efecto antimicrobiano sobre una superficie técnica. El procedimiento se aplica a la industria de productos de alimentación y envasado, en especial para el envasado de alimentos perecederos. Además, el procedimiento puede emplearse en todos los ámbitos en los que haya que proteger zonas superficiales de la contaminación por bacterias, hongos, virus, rickettsias o gérmenes, como por ejemplo en medicina, farmacia, biología, bienes de consumo, en el hogar o en la industria textil.
- 10 Estado de la técnica
- 15 Los revestimientos del género anteriormente mencionado se utilizan de forma en sí conocida en los envases de alimentos para la protección de los alimentos envasados de ataque de microorganismos, como bacterias, hongos u otros gérmenes. Especialmente los alimentos perecederos pueden almacenarse durante más tiempo en excelente estado mediante la utilización de materiales de envasado con revestimiento antimicrobiano. Además, se reduce el riesgo de aparición de patógenos sobre o dentro de los alimentos envasados. Los revestimientos de efecto antimicrobiano presentan típicamente una capa portadora estructurada en forma de matriz con principios activos o inhibidores en su interior que, al entrar en contacto con microorganismos, los matan o inhiben o previenen su crecimiento. Actualmente se conocen básicamente dos principios funcionales de capas de efecto antimicrobiano:
- 20 El primer principio funcional se caracteriza por que los principios activos e inhibidores antimicrobianos tienen propiedades volátiles, es decir, fugaces, y en un primer momento están almacenados en una capa portadora estructurada en forma de matriz, pero con el tiempo se liberan del material de la matriz. El efecto antimicrobiano se produce por tanto no sólo en los alrededores sobre la superficie revestida, sino que los principios activos e inhibidores pueden, al liberarse de la capa portadora, desplegar su efecto antimicrobiano en todo el volumen del
- 25 envase. Los principios activos antimicrobianos apropiados para este principio funcional no se pueden emplear para aplicaciones alimentarias en el ámbito europeo (p. ej. el dióxido de cloro, ya que es tóxico, o el etanol, ya que presenta propiedades sensoriales perjudiciales).
- 30 El segundo principio funcional está significativamente más extendido y se caracteriza por que los principios activos e inhibidores de efecto antimicrobiano están localmente fijados en la capa portadora de tal manera que no se pueden desprender de la capa portadora de forma autónoma. El efecto antimicrobiano de los principios activos e inhibidores almacenados en el material de capa estructurado en forma de matriz se despliega especialmente por contacto de los alimentos con la superficie con revestimiento antimicrobiano. De esta forma, los principios activos e inhibidores pueden difundirse a través de la superficie del material de matriz a la superficie del alimento, de manera que el efecto antimicrobiano del revestimiento está esencialmente determinado por la cinética de la difusión.
- 35 En relación con el envasado de alimentos con envases de productos de alimentación con revestimiento antimicrobiano se ha investigado en los años anteriores una serie de principios activos e inhibidores así como mecanismos de liberación. La publicación: "Review of antimicrobial food packaging" de Paola Appendini y Joseph H. Hotchkiss en Innovative Food Science & Emerging Technologies 3 (2002) 113 - 126 ofrece una panorámica de los mismos.
- 40 Los procedimientos conocidos hasta la fecha para fabricar un revestimiento de efecto antimicrobiano presentan no obstante la desventaja de que o bien su fabricación es técnicamente muy laboriosa y por tanto son caros, o bien las materias primas usadas no están disponibles en cantidad suficiente o las materias primas y/o los productos resultantes no alcanzan las disposiciones legales.
- 45 En el documento WO 2004 /052961 A se describe un procedimiento para la fabricación de copolímeros a base de diamina de hexametileno y guanidina que disponen de propiedades esterilizantes y pueden aplicarse en forma de un material de revestimiento a las superficies a proteger.
- En el documento US 2004/219128 A1 se describen compuestos de cierre desinfectantes y antimicrobianos así como sus aplicaciones. Los compuestos descritos en esta publicación sirven especialmente para la deposición duradera en superficies que deben conservarse sin gérmenes.
- 50 Representación de la invención
- 55 La invención tiene el objetivo de indicar un procedimiento lo más económico posible para la fabricación de un revestimiento de efecto antimicrobiano sobre una superficie técnica, que técnicamente sea simple y que cumpla las condiciones legales existentes. La invención debe ser especialmente aplicable para la fabricación de revestimientos de efecto antimicrobiano en envases de alimentos así como superficies técnicas relevantes en medicina, farmacia, biología, bienes de consumo, en el hogar o en la industria textil y que deben protegerse de una

colonización por microorganismos como por ejemplo bacterias, hongos o gérmenes. El procedimiento debe además poderse realizar con instalaciones convencionales, de manera que los sistemas de revestimiento ya en uso puedan emplearse.

5 La solución de los objetivos de la invención se indica en la reivindicación 1. De las reivindicaciones dependientes así como la descripción adicional se desprenden características ventajosas de la idea de la invención.

El procedimiento según la invención se distingue esencialmente por las tres etapas del procedimiento:

10 a) fabricación de una solución de acetato de polivinilo, de un conservante y un disolvente, en la que se emplean como conservante sustancias o mezclas de sustancias de efecto antimicrobiano, en especial ácido benzoico, ácido sórbico, natamicina, bacteriocinas, extractos vegetales o mezclas de los mismos, y como disolvente una mezcla de etanol y agua o acetato de etilo o acetona y se añade a la solución ácido láctico o ácido cítrico como regulador de la actividad,

b) aplicación de la solución a la superficie técnica y

c) secado de la solución aplicada a la superficie técnica mediante formación de la capa.

15 En la primera etapa del procedimiento se fabrica una solución que presenta los componentes acetato de polivinilo, un conservante y un disolvente. Como disolvente se emplea acetato de etilo al 100% o preferiblemente una mezcla de etanol y agua en una proporción de mezcla de etanol/agua de 80:20 a 100:0 por ciento en peso. La mezcla de etanol y agua sirve como disolvente técnico, fisiológico y respetuoso con el medio ambiente, que se evapora y se puede volver a recuperar en gran parte. También la acetona es adecuada como disolvente.

20 Al disolvente se le añade en primer lugar acetato de polivinilo y se disuelve completamente en el disolvente. El acetato de polivinilo ha demostrado ser una sustancia ideal para la capa portadora en forma de matriz del revestimiento antimicrobiano a fabricar, ya que es fácilmente soluble en un disolvente, presenta como capa portadora muy buenas propiedades de liberación de los principios activos o inhibidores antimicrobianos almacenados en su interior y tras la aplicación a una superficie técnica conforma una capa portadora transparente y flexible en forma de película. La solución contiene preferiblemente hasta un 60 por ciento en peso de acetato de polivinilo, respecto a la cantidad de disolvente.

25 A continuación se añade el conservante al disolvente. El conservante corresponde al principio activo o inhibidor de efecto antimicrobiano en sí. En principio se conocen muchos de estos principios activos o inhibidores que pueden emplearse en el presente procedimiento (compárese con Paola Appendini y Joseph H. Hotchkiss, Innovative Food Science & Emerging Technologies 3 (2002), página 115, tabla 2). El ácido benzoico, el ácido sórbico, la natamicina, las bacteriocinas (p. ej. nisina o pediocina), los extractos vegetales o las mezclas de los mismos han demostrado ser principios activos o inhibidores especialmente adecuados. Especialmente el ácido benzoico y el ácido sórbico están legalmente aceptados tanto para los alimentos como para los plásticos para envasar alimentos y presentan un amplio espectro de efecto antimicrobiano frente a distintos grupos de microorganismos, como por ejemplo bacterias, levaduras o mohos. Además, ambas sustancias permanecen disueltas en las películas de acetato de polivinilo en intervalos de concentración elevados, sin afectar a la transparencia de las películas de acetato de polivinilo mediante la propia cristalización. Sin embargo también se pueden emplear, como se ha indicado, otras sustancias conservantes conocidas y permitidas por las leyes de alimentación así como sus mezclas. Preferiblemente, la solución con los componentes disolvente, acetato de polivinilo y conservante contiene hasta un 40 por ciento en peso de sustancia conservante respecto a la cantidad de acetato de polivinilo contenida en la solución.

30 Además se añade a la solución un llamado regulador de la actividad, que tiene la función de ajustar el pH de la superficie técnica y de su entorno más cercano de manera que el o los conservantes estén en forma no disociada en la solución. Los conservantes, que como se dijo anteriormente corresponden a los principios activos o inhibidores, pueden desplegar su efecto antimicrobiano de la mejor manera posible en estado no disociado. El empleo de ácido láctico o ácido cítrico como regulador de actividad ha demostrado de manera sorprendente ser especialmente apropiado en combinación con ácido benzoico o sórbico. Preferiblemente, la solución contiene hasta un 5 por ciento en peso del regulador de actividad, respecto a la cantidad de conservante contenida en la solución.

La fabricación de la solución se produce preferiblemente mediante agitación continua y eventualmente manteniendo un nivel de temperatura ideal para la fabricación de la solución en el intervalo entre 20 – 50°C.

35 50 En la segunda etapa del procedimiento, la solución mezclada y eventualmente atemperada se aplica a la superficie técnica. Aquí entran en consideración básicamente todos los métodos y técnicas disponibles para la aplicación dirigida de un medio líquido a una superficie técnica, como por ejemplo procedimientos de inmersión, impresión, esmaltado o pulverización así como la aplicación de la solución mediante pincel, rasqueta o cilindro estriado. La técnica a elegir para aplicar la solución se orienta al tipo de composición de la superficie a revestir o la forma del cuerpo que presenta la superficie. Para el revestimiento de, por ejemplo, películas de polímero o papel pueden emplearse procedimientos de esmaltado habituales, mientras que para recipientes en forma de vaso las técnicas de pulverización son más apropiadas.

Se ha identificado como especialmente ventajoso que las superficies técnicas con una polaridad superficial eléctrica preferida son adecuadas para una unión íntima entre la superficie y la solución. La polaridad eléctrica de superficies técnicas puede estar producida o alterada por campos eléctricos. Preferiblemente, la polarización eléctrica de la superficie técnica se produce antes de la aplicación de la solución mediante descarga con efecto corona.

En la tercera etapa del procedimiento se produce el secado de la solución aplicada a la superficie técnica a temperaturas por debajo de 60°C. Mediante el secado se volatiliza el disolvente con formación de la capa portadora en forma de matriz compuesta por acetato de polivinilo con los conservantes embebidos en ella, es decir, los principios activos o inhibidores de efecto antimicrobiano.

Con el procedimiento según la invención se puede fabricar de este modo un revestimiento de efecto antimicrobiano sobre una superficie técnica que presenta como capa portadora acetato de polivinilo con uno o varios principios activos o inhibidores de efecto antimicrobiano embebidos en ella, que con el tiempo se liberan del material de la matriz. Como superficies técnicas entran en consideración aquí superficies de envases de alimentos, especialmente superficies peliculares y/o de recipientes fabricados en plástico, papel, metal o sustancias naturales. Asimismo, el revestimiento según la invención también puede emplearse para superficies técnicas en el ámbito de la medicina, farmacia, biología, en bienes de consumo, en el hogar o en la industria textil, que deban ser protegidos de una colonización por microorganismos como por ejemplo bacterias, hongos u otros gérmenes.

Con el procedimiento según la invención también es posible aplicar revestimientos de efecto antimicrobiano a superficies técnicas con medios técnicos sencillos y convencionales, empleando materias primas económicas y disponibles en grandes cantidades y aprobadas por las leyes de alimentación.

La invención se describe a continuación, sin limitar la idea general de la invención, mediante el siguiente ejemplo de realización.

En primer lugar se fabrica a partir de 10 g de acetato de polivinilo, que se puede obtener en forma de polvo o granulado, y 100 g de un disolvente, que consiste en una mezcla de etanol y agua con una proporción de mezcla de 95:5% en peso, una solución clara agitando y templando a 30 - 40°C, de manera que el acetato de polivinilo se encuentre en forma completamente disuelta. A continuación se añaden a la solución un 10% en peso de ácido sórbico (conservante) respecto al acetato de polivinilo contenido en la solución, es decir, 1 g de ácido sórbico, y un 0,1% en peso de ácido láctico respecto a la cantidad de conservante contenido en la solución, es decir, 0,001 g de ácido láctico. Tras un corto tiempo se forma una solución clara. La solución se aplica ahora a una película portadora hecha de poliolefinas y mediante una rasqueta se distribuye por su superficie. Dependiendo de la rasqueta utilizada respectivamente se consiguieron grosores de capa de la solución aplicada entre 40 - 100 µm. Para una mejor adherencia de la solución aplicada a la película portadora es ventajoso conseguir mediante un procedimiento de corona una tensión superficial de aproximadamente 40 dina/cm<sup>2</sup> antes de la aplicación de la solución a la superficie de película portadora. Esto produce, especialmente en la película portadora de poliolefinas aquí empleada, unas propiedades de adherencia entre la película y la solución aplicada significativamente mejoradas.

La solución aplicada a la película portadora se seca a continuación a una temperatura de 50°C aproximadamente durante 5 minutos. Según el procedimiento de secado empleado se tendrán en cuenta otros parámetros como por ejemplo la cantidad de aire aplicado o la humedad del aire. Como límite de temperatura no se debería sobrepasar durante el proceso de secado una temperatura de 60°C. Durante el secado se forma en la película de polímero una capa transparente y flexible. Tras enfriarse, su efecto antimicrobiano puede comprobarse por ejemplo mediante un ensayo de difusión en agar modificado que incluye las siguientes cuatro etapas:

1. preparación de una placa de Petri con una capa de agar estéril,
2. colocación de la película de ensayo con zonas revestidas y no revestidas sobre la capa de agar,
3. aplicación de agar, que contiene un germen de ensayo, a la película de ensayo,
4. incubación y valoración.

La película de poliolefinas de efecto antimicrobiano, es decir, revestida con la solución, muestra en el ensayo de difusión en agar descrito empleando el microorganismo de ensayo *Saccharomyces cerevisiae* que no se produce ninguna colonización de microorganismos en la zona superficial revestida de la película de ensayo. Las películas revestidas fabricadas según el procedimiento anteriormente descrito también muestran su efecto inhibidor frente a microorganismos del género de las bacterias, tanto gram-positivas como gram-negativas, del género de los hongos y de otros grupos de microbiología. Mediante mediciones se determinó también que los revestimientos examinados liberan en 2 días aproximadamente 20 - 40 mg/m<sup>2</sup> de los conservantes empleados.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la fabricación de una capa que libera principios activos antimicrobianos sobre una superficie técnica,  
 caracterizado por las siguientes etapas del procedimiento:
  - 5 - fabricación de una solución de acetato de polivinilo, un conservante y un disolvente, en la que se emplean como conservantes sustancias o mezclas de sustancias de efecto antimicrobiano, especialmente ácido benzoico, ácido sórbico, natamicina, bacteriocinas, extractos vegetales o sus mezclas y como disolvente una mezcla de etanol y agua o acetato de etilo o acetona, y se añade a la solución ácido láctico o ácido cítrico como regulador de actividad
  - aplicación de la solución a la superficie técnica y
  - 10 - secado de la solución aplicada a la superficie técnica con formación de la capa.
2. Procedimiento según la reivindicación 1,  
 caracterizado por que la solución contiene hasta un 60% en peso de acetato de polivinilo respecto al disolvente.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2,  
 caracterizado por que la solución contiene hasta un 40% en peso de conservante, respecto al acetato de polivinilo contenido en la solución.
- 15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3,  
 caracterizado por que la solución contiene hasta un 5% en peso de regulador de actividad, respecto al conservante contenido en la solución.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3,  
 caracterizado por que el disolvente consiste en una mezcla de etanol y agua en una proporción de mezcla de 80:20 a 100:0% en peso.
- 20 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5,  
 caracterizado por que la fabricación de la solución se realiza a temperaturas de 20° - 50°C mediante mezcla.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6,  
 caracterizado por que la solución se aplica a la superficie técnica mediante un procedimiento de inmersión, impresión, esmaltado o pulverización, o mediante pinceles, rasquetas o cilindros estriados.
- 25 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7,  
 caracterizado por que como superficie técnica se emplea una superficie de un material para la conservación de alimentos, especialmente un envase de alimentos, un objeto de consumo o un material empleado en el ámbito médico.
- 30 9. Procedimiento según la reivindicación 8,  
 caracterizado por que como material para la conservación de alimentos se emplea una película y/o recipientes fabricados a partir de plástico, papel, metal o sustancias naturales.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9,  
 caracterizado por que antes de la aplicación de la solución a la superficie técnica se polariza eléctricamente la superficie técnica.
- 35 11. Procedimiento según la reivindicación 10,  
 caracterizado por que la polarización eléctrica se realiza mediante un procedimiento de corona.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11,  
 caracterizado por que el secado de la solución aplicada a la superficie se realiza a temperaturas inferiores a 60°C.
- 40