



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 333 090**

② Número de solicitud: 200901689

⑤ Int. Cl.:

A01N 25/34 (2006.01)

C02F 1/50 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **27.07.2009**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **16.02.2010**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.02.2010

⑦ Solicitante/s: **Universitat Autònoma de Barcelona**
Edifici A - Campus Univ. s/n
08193 Bellaterra, Barcelona, ES

⑦ Inventor/es: **Muraviev Muravieva, Dimitri;**
Muñoz Tapia, María;
Mas Gordi, Jordi y
Alonso González, Amanda

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Nanocomposite con actividad bactericida.**

⑤ Resumen:

Nanocomposite con actividad bactericida. La presente invención se refiere a la síntesis de un nuevo nanocomposite que contiene nanopartículas metálicas de tamaño y morfología controlada de tipo núcleo recubierto, insertadas y estabilizadas en una matriz de intercambio iónico formada por fibras poliméricas caracterizadas por presencia de grupos funcionales con un $pK_a < 4$, preferentemente grupos sulfónicos. El núcleo de la nanopartícula está formado por un metal con propiedades ferromagnéticas, preferentemente el cobalto, y el recubrimiento, por un metal con capacidad bactericida, preferentemente la plata. Las propiedades ferromagnéticas permiten recoger mediante trampas magnéticas las posibles nanopartículas que se puedan desprender del nanocomposite, evitando así la contaminación del medio tratado. Además gracias a su gran capacidad bactericida se pueden utilizar para la descontaminación y/o desinfección de diferentes medios, como puede ser el agua.

ES 2 333 090 A1

DESCRIPCIÓN

Nanocomposite con actividad bactericida.

5 **Campo técnico de la invención**

La presente invención se refiere a un nuevo material, en adelante nanocomposite, que comprende unas nanopartículas, en adelante nanopartículas de la invención, con propiedades ferromagnéticas y bactericidas, que se caracterizan por presentar una estructura de tipo núcleo recubierto. Las nanopartículas de la invención están inmersas en una matriz polimérica, conformando así el material nanocomposite. Por lo tanto, esta invención puede ser englobada dentro del campo de la nanotecnología. Las nanopartículas de la invención son susceptibles de ser aplicadas en diversos campos, por ejemplo en el tratamiento de aguas.

15 **Estado de la técnica**

El término nanopartícula generalmente describe partículas que presentan un diámetro entre 1-100 nm. La síntesis y caracterización de nanopartículas metálicas (NPMs) ha atraído gran interés de científicos y tecnólogos, debido a que presentan unas propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas especiales respecto al metal en estado macroscópico. Se ha demostrado que sus propiedades químicas y físicas son dependientes de su tamaño y forma. Por lo tanto, uno de los retos más importantes en la preparación de NPMs es el control de su forma, tamaño y morfología (1-3).

Una de las muchas aplicaciones de las NPMs, específicamente las formadas por plata, es su acción bactericida. En este sentido, la plata es un buen agente bactericida ya que es un metal inorgánico natural, no tóxico, y además, puede matar microorganismos perjudiciales para el cuerpo humano. La plata presenta actividad antimicrobiana en sus diferentes estados, ya sean iones Ag^+ , Ag macromolecular y/o partículas de Ag de tamaño nanométrico. Cuando la plata presenta tamaño nanométrico, el área de superficie total se incrementa, a la par que se incrementa su eficiencia bactericida. Por lo tanto, las NPMs de plata al poseer dicho tamaño nanométrico presentan una mayor capacidad bactericida. Este hecho ha sido demostrado en distintos estudios, en los que utilizaban NPMs de plata embebidas, ya sea en fibras, matrices poliméricas, matrices de hidrogel, etc (4-6). Las NPMs pueden ser preparadas mediante diversos procedimientos, teniendo en cuenta siempre que se debe evitar su tendencia a agregarse, que se traduce en la pérdida de su tamaño nanométrico y de su forma característica, quedando limitadas sus aplicaciones y propiedades específicas, como, por ejemplo su poder bactericida. Por ello, es necesaria la estabilización de las nanopartículas durante su crecimiento con los siguientes objetivos:

- Controlar la velocidad de crecimiento y tamaño final.
- Evitar la agregación.

Se han descrito diferentes métodos de síntesis de nanopartículas (4-7). Uno de los que ofrecen una solución más prometedora para conseguir la estabilidad y evitar la agregación de las nanopartículas es el que está basado en la estabilización de las mismas en matrices poliméricas (*Polymer Stabilized Metal NanoParticles*, PSMNP). Estas matrices están siendo muy utilizadas en el mundo de la ciencia y la tecnología ya que se ha demostrado que se consigue una mayor estabilización de las nanopartículas embebidas en ellas y además, el procedimiento de producción de las mismas no supone mayor complejidad ni encarecimiento, por lo que se han elegido como solución al problema de estabilización que presentaban las NPMs (8-15).

Otro de los problemas a los que hay que dar solución a la hora de la fabricación de las NPMs, específicamente en el caso de las formadas por metales nobles, como por ejemplo, oro y plata, es disponer de una menor concentración de dichos metales en las mismas, ya que cuanto menor sea dicha concentración más se abaratará el proceso de producción de las nanopartículas, teniendo siempre en cuenta que la disminución de la concentración de los metales no debe alterar las propiedades funcionales de las nanopartículas sintetizadas, como, por ejemplo, su eficacia biocida. Además, es muy importante tener en cuenta la posible contaminación del medio en el cual éstas se aplican. Por este motivo, si las nanopartículas funcionales presentan propiedades ferromagnéticas, en el caso de desprendimiento de las mismas en el medio tratado (por ejemplo, agua contaminada) se podrían eliminar del medio mediante una trampa magnética.

En el documento WO 2007/147094 se describe un proceso de síntesis de matrices poliméricas con micro- y/o nano-partículas embebidas en las mismas, así como las propias matrices y los usos de las mismas como biocidas, antibacterianas, antivíricas y antifúngicas, entre otros. En algunos ejemplos, las partículas comprenden sales iónicas (sal de plata), metales u otros compuestos. Sin embargo, estas nanopartículas no presentan propiedades ferromagnéticas, lo que impide su recuperación del medio en el caso de que accidentalmente se liberen al mismo.

Sang Young Y. *et al* (5) describen un procedimiento para la producción de fibras mediante el método de hilado. Estas fibras están compuestas de un nanocomposite formado por polipropileno y plata. Estas nanopartículas poseen actividad bactericida permanente permanente cuando la plata se encuentra en la superficie de la fibra, sin embargo, las

nanopartículas se distribuyen por toda la matriz de fibras, no solo por la superficie, por lo que su eficacia bactericida se ve perjudicada por dicha distribución.

5 Murali Mohan Y. *et al* (6) describen nanopartículas de plata embebidas en una matriz de hidrogel, así como sus propiedades bactericidas y su aplicación en biomedicina. Las matrices de hidrogeles no se pueden aplicar para filtrar y descontaminar y/o desinfectar agua, como el nanocomposite descrito en la presente invención, ya que se disgregarían y no ofrecen la posibilidad de filtrar el agua contaminada al no poder pasar esta a través del hidrogel. Además, las nanopartículas descritas en este documento no presentan propiedades ferromagnéticas.

10 Muraviev D.N. *et al* (12) describen un procedimiento de preparación y caracterización de nanopartículas metálicas embebidas en matrices poliméricas que mediante reacciones de reducción dan lugar a las membranas formadas por un nanocomposite de polímetros metálicos. Esta técnica permite sintetizar nanopartículas mono-metálicas, en concreto de Cu, pero no describe la posible aplicación de dicho procedimiento para la síntesis de nanopartículas bi-metálicas, en que uno de los metales confiera propiedades magnéticas y el otro, propiedades bactericidas.

15 Existen en el mercado diversos productos comerciales que consisten en suspensiones coloidales de nanopartículas de plata, para diversas aplicaciones. Entre ellos hay que destacar AGBION-1 y AGBION-2 (Concern Nanotechnology, Rusia). El primero consiste en una solución de nanopartículas de plata en isooctano. El segundo consiste en una solución acuosa de nanopartículas de plata; ambos presentan un surfactante consistente en octil-sulfosuccinato sódico. No obstante, estos productos consisten en partículas libres en el medio, por lo que, de ser utilizados, por ejemplo, en un medio acuoso que se pretenda desinfectar, sería imposible eliminarlas después y producirían una contaminación del propio medio donde se liberan, por acumulación de los metales presentes en las propias nanopartículas. De manera diferente, las nanopartículas de la presente invención están insertadas en una matriz polimérica, evitando así la liberación de las mismas al medio.

20 La presente invención resuelve los problemas presentados en el estado de la técnica, ya que describe un procedimiento de síntesis de NPMs de cobalto-plata tipo núcleo recubierto, en una matriz polimérica. La matriz polimérica de dicha invención es de tipo de intercambio catiónico con grupos funcionales (grupos sulfónicos) que se encuentran en forma protonada y que poseen un $pK_a < 4$.

25 Las NPMs con estructura tipo núcleo recubierto son una solución al encarecimiento en los procesos de producción de nanopartículas de metales nobles, ya que este tipo de nanopartículas están compuestas por un núcleo de un metal barato recubierto de una fina película de un metal noble. La presencia de un núcleo de metal, por otro lado, permite la obtención de NPMs medioambientalmente seguras cuando el metal de dicho núcleo tiene propiedades ferromagnéticas y que el metal del cubrimiento permita mantener estas propiedades, ya que si dichas nanopartículas se desprenden de la matriz que las contiene, gracias a esas propiedades ferromagnéticas, pueden ser capturadas mediante trampas magnéticas evitando así la contaminación del medio. Las NPMs tipo núcleo recubierto pueden sintetizarse usando distintos metales, dependiendo de su posterior aplicación. El recubrimiento permite modificar la concentración de metal, la funcionalidad y/o la estabilidad de las NPMs (16). Esto permite “afinar” las propiedades del producto final, de acuerdo a su aplicación práctica.

30 Las NPMs de la presente invención presentan una estructura núcleo recubierto con el núcleo de cobalto, lo que proporciona propiedades ferromagnéticas, recubierto de nanocapas de plata, lo que abarata el proceso de producción de las nanopartículas, sin perder eficacia bactericida.

35 Otra de las soluciones que aportan las nanopartículas de la invención es que gracias a la síntesis intermatricial en fibras poliméricas se obtienen nanopartículas que presentan la plata en la superficie de las fibras de la matriz polimérica y no embebida en toda la matriz, lo que proporciona una mayor eficacia bactericida y ahorro en la cantidad de metal del recubrimiento empleado.

40 Debido al pequeño tamaño de las nanopartículas, éstas presentan una relación superficial muy elevada respecto al volumen, lo que hace que sean partículas más reactivas y potencialmente más perjudiciales para el medio ambiente (17). Se han realizado numeroso estudios toxicológicos y epidemiológicos que demuestran que la exposición a estos materiales de tamaño nanométrico puede causar problemas significativos en la salud y en el medio ambiente (18). Para resolverlos, las nanopartículas de la presente invención presentan un núcleo de cobalto que las confiere propiedades ferromagnéticas, por lo que si las nanopartículas de la invención se desprendiesen de la matriz que las contiene podrían ser recuperadas por ejemplo, mediante una trampa magnética dispuesta para este fin, evitándose la incorporación de dichas nanopartículas al medio, evitando así la contaminación del mismo. El nanocomposite de la presente invención se utiliza principalmente para la desinfección y descontaminación de aguas. En este sentido, 45 las nanopartículas insertadas en fibras poliméricas de la matriz, proporcionan un filtro bactericida con suficiente porosidad para que pueda pasar un volumen de agua elevado, pudiendo así descontaminar y/o desinfectar dicho medio.

50 En Alonso A *et al.* (19), se describe la síntesis intermatricial de nanopartículas de metal con estructura tipo núcleo recubierto (Cu-Ag) y tipo núcleo recubierto en forma de sándwich (AgCo-NiCu), ambas con actividad bactericida gracias a la plata presente en las mismas. Dicha plata se encuentra embebida (tanto en el interior como en la superficie) en una matriz, en lugar de estar exclusivamente en la superficie de la matriz de fibras poliméricas, como es el caso de las nanopartículas de la presente invención. Este dato diferencial es el que proporciona una mayor efectividad bactericida

de las nanopartículas de la presente invención respecto al resto de las descritas en el estado de la técnica. Otro hecho diferencial es que las partículas AgCo-NiCu, descritas en el documento Alonso A *et al.* (19) están sintetizadas con una estructura tipo núcleo recubierto en forma de sándwich, es decir, un núcleo de Cu recubierto con capas de Co-Ni (que no aportan propiedades ferromagnéticas), y plata, quedando la nanopartícula embebida en toda la matriz, no únicamente en la superficie de la matriz como es el caso de las nanopartículas de la presente invención. En este estudio, utilizan matrices a base de poliéter-cetona (*Sulfonated PolyEther Ether Ketones* SPEEK) y matrices de tipo FIBAN-K4 (*Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus*), diferentes a las de la presente invención en la naturaleza de los grupos funcionales, en el grado de reticulación del polímero de partida y en la diferencia de pKa del material. Debido a esta diferencia de pKa entre ambos tipos de fibras, en las mismas condiciones de síntesis de nanopartículas de Co-Ag con los mismos ciclos de carga-reducción, las fibras FIBAN K-4 presentan menos carga de cobalto y plata que las fibras con grupos sulfónicos con pKa<4 utilizadas en la presente invención. La razón más probable de este efecto es la hidrólisis parcial de los grupos carboxílicos en forma sódica acompañada de la formación de NaOH y protonación de los grupos funcionales. Esto provoca la formación de precipitado de hidróxido de cobalto en la matriz polimérica y disminución de la capacidad de intercambio iónica de la matriz. Ello unido a las otras características de la matriz de fibras de la invención como son sus grupos funcionales y su grado de reticulación, lo que hace más estables a las nanopartículas dentro de la matriz y evita su liberación accidental al medio.

Ninguno de los documentos localizados en el estado de la técnica hace referencia a las nanopartículas de la invención, caracterizadas porque presentan una estructura tipo núcleo recubierto con el núcleo formado por un único metal con propiedades ferromagnéticas, recubierto de nanocapas de plata, que proporciona a las nanopartículas de la presente invención las propiedades bactericidas. Además, las nanopartículas de la invención, están insertadas en una matriz polimérica caracterizada por presentar grupos sulfónicos con un pKa<4, lo que permite su estabilización e impide que se liberen al medio, formando un nanocomposite. Para la consecución de las propiedades ferromagnéticas y bactericidas específicas de las nanopartículas de la invención fue de vital importancia el tamaño mínimo específico del núcleo de cobalto para asegurar las propiedades ferromagnéticas de las nanopartículas, ya que a un tamaño inferior al utilizado hace que se pierdan dichas propiedades. Las nanopartículas de la invención presentan un tamaño aproximado de 15 nm, con un núcleo de cobalto del orden de 9-10 nm que asegura dichas propiedades ferromagnéticas. En el mismo sentido, la presencia de las nanopartículas de la invención en la superficie de la matriz hace que se incremente la capacidad bactericida del nanocomposite de la presente invención respecto a otros nanocomposites descritos en el estado de la técnica, en los que las nanopartículas se presentan embebidas por toda la matriz y no únicamente expuestas en la superficie, como en la presente invención, además este hecho de presentar la plata en la superficie, hace que se necesite menor concentración de plata para obtener las mismas propiedades bactericidas abaratándose el procedimiento de producción de las mismas. Otra de las características que hace únicas a las nanopartículas de la invención es el procedimiento específico de obtención de las mismas, haciéndolas “crecer” en la propia fibra mediante ciclos sucesivos de carga-reducción.

Por lo tanto, en la presente invención también se describe un método de síntesis intermatricial en matrices poliméricas, que consiste en ciclos sucesivos de carga-reducción a fin de obtener las nanopartículas deseadas. El procedimiento de síntesis consiste en la carga de la matriz polimérica con una solución acuosa de la sal correspondiente al metal precursor de las nanopartículas y a continuación se realiza la reducción con un agente reductor adecuado en solución acuosa (como por ejemplo, borohidruro de sodio). En la presente invención se describe el proceso de síntesis intermatricial de nanopartículas metálicas tipo núcleo recubierto (Co-Ag) con propiedades ferromagnéticas gracias al núcleo de Co y bactericidas debidas a la cubierta de Ag. El primer ciclo de carga-reducción sirve para la formación del núcleo y el segundo ciclo de carga reducción, para la formación del recubrimiento con el grosor y propiedades deseadas. El interés por las propiedades ferromagnéticas es que gracias a las mismas es posible, mediante trampas magnéticas, eliminar las nanopartículas que se liberen de la matriz al medio, evitando así la contaminación del mismo.

Descripción de la invención

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a un nuevo material, en adelante nanocomposite, que comprende unas nanopartículas metálicas, de aquí en adelante nanopartículas de la invención, de tipo núcleo recubierto (Co-Ag) con propiedades ferromagnéticas y bactericidas. Estas nanopartículas están inmersas en una matriz polimérica caracterizada por la presencia de grupos sulfónicos que confieren al material un pKa<4, conformando así el material nanocomposite de la invención. La presente invención también se refiere a un método, en adelante método de la invención, para la obtención del nanocomposite de la presente invención. El tamaño, la forma y la estabilidad de las nanopartículas obtenidas mediante el método de la invención pueden ser controlados, lo cual supone uno de los retos más importantes en la síntesis de las mismas. Además, gracias a la presencia, en la superficie de la matriz, de las nanopartículas recubiertas de plata, se incrementa la capacidad bactericida del nanocomposite, también gracias al método de síntesis de las nanopartículas se puede controlar la concentración de plata presente en las mismas, abaratando así el proceso. Por otro lado, estas nanopartículas presentan un núcleo de cobalto que les confiere propiedades ferromagnéticas, por lo que si se desprendiesen de la matriz que las contiene podrían ser recuperadas mediante una trampa magnética dispuesta para este fin, evitándose la incorporación de las mismas al medio y evitando así su contaminación.

ES 2 333 090 A1

A efectos de la presente invención se definen los siguientes términos:

Grupos funcionales: son estructuras submoleculares, caracterizadas por una conectividad y composición específica elemental, que confiere reactividad a la molécula que los contiene.

Nanocomposite: material compuesto de nanopartículas insertadas en una matriz polimérica.

Inserción estable de las nanopartículas en la matriz: el número de nanopartículas que se desprenden de la matriz, una vez insertadas en la misma, depende del tipo de material con el que se cargue dicha matriz y del tipo de nanopartícula, es decir, de la concentración de metal con el que se ha cargado la matriz. En la presente invención se define como inserción estable de las nanopartículas en la matriz cuando el número de nanopartículas desprendidas de la misma es inferior al 5% de las cargadas en dicha matriz.

Trampa magnética: cualquier sistema magnético que permita atrapar partículas con propiedades ferromagnéticas mediante un campo magnético.

FIBAN K-1: matriz de fibras poliméricas a base de fibras de polipropileno injertadas con copolímeros de estireno y divinilbenceno.

Definición general de matrices poliméricas, que incluya las fibras y las granuladas

En la presente invención, el término matriz polimérica comprende las matrices de fibras poliméricas y las granuladas.

Ejemplos de matrices poliméricas adecuadas para la presente invención son:

Fibras sintéticas: En general, las fibras sintéticas son creadas por forzamiento, a través de extrusión y se han desarrollado a partir de fibras de celulosa. El procesado de las fibras poliméricas es de gran importancia tanto para puntos de vista científicos y tecnológicos. La combinación de excepcionales propiedades mecánicas es muy útil en algunas aplicaciones de ingeniería.

El Nylon, la primera fibra sintética, hizo su debut en los Estados Unidos como un sustituto para la seda.

Fibras sintéticas comunes

Rayón (1910) (artificiales, no sintéticos)

Acetato (1924) (artificiales, no sintéticos)

Nylon (1939)

Modacrílicas (1949)

Olefina (1949)

Acrílico (1950)

Poliéster (1953)

Fibra de carbono (1968)

Resinas granuladas

Resinas sintéticas - resina con una estructura polimérica, especialmente una resina en estado natural; utilizado principalmente en los plásticos. Algunos tipos de resinas más comunes son:

Resina de acrilato, resina de acrílico - un termoplástico vítreo; pueden ser emitidos y moldeado o utilizados en recubrimientos y adhesivos.

Poliétileno - un ligero termoplástico; utilizados especialmente en el envasado y el aislamiento.

Resina epoxi - una resina termoendurecibles; utilizado principalmente en el fuerte de adhesivos y recubrimientos y laminados.

ES 2 333 090 A1

Resina de melamina - un termoendurecible formó a partir de la resina de melamina y un aldehído, utilizados en los productos moldeados, adhesivos y recubrimientos.

Poliéster - cualquiera de numerosas resinas sintéticas, que son la luz y el fuerte y resistente.

Polímero - una de origen natural o sintético compuesto de grandes moléculas de un compuesto vinculado repetidas simple serie de monómeros.

Resina de polivinilo - un termoplástico obtenido por polimerización de compuestos que contienen el grupo vinilo.

Resinas de intercambio iónico:

Una resina de intercambio iónico es un polímero insoluble en la agua, normalmente en forma de pequeñas (0,2-1 mm de diámetro) bolas (granulas), generalmente de color blanco o amarillento, fabricado a partir de un sustrato de polímero orgánico. El material tiene muy desarrollada la estructura de poros en la superficie de los cuales, con iones atrapados y liberados. La captura de los iones tiene lugar sólo con la liberación simultánea de otros iones, por lo que se denomina el proceso de intercambio iónico. Hay varios tipos diferentes de resina de intercambio iónico en función de la selectividad a ciertos iones de intercambio.

Estas resinas se utilizan ampliamente en diferentes aplicaciones: separación, purificación, y procesos de descontaminación, y en catálisis de reacciones orgánicas. En muchos casos, las resinas de intercambio iónico se introdujeron en esos procesos como una alternativa más flexible a la utilización de zeolitas naturales o artificiales.

Las resinas más típicas se basan en poliestireno intercruzado. Los polímeros no-intercruzados son de menor utilización debido a su menor estabilidad. El tamaño de las partículas influye en los parámetros de la resina, las partículas más pequeñas tienen mayor superficie exterior, pero causa mayor pérdida en los procesos de la columna.

Hay cuatro tipos principales de materiales de intercambio iónico que difieren en sus grupos funcionales:

- Ácido fuerte (por lo general, los grupos de ácido sulfónico, por ejemplo: Poliestireno sulfonato de sodio)
- Base fuerte (grupos amino cuaternario, por ejemplo, grupos trimetilamonio)
- Ácido débil (en su mayoría, los grupos ácido carboxílico)
- Base débil (grupos amino primaria, secundaria y/o terciarias, por ejemplo Polietileno amina).

Así el objeto de la presente invención se refiere a un nanocomposite caracterizado por consistir en nanopartículas con una estructura formada por un núcleo con propiedades ferromagnéticas recubierto por una composición con propiedades bactericidas e insertadas de forma estable en la superficie de una matriz polimérica.

En una realización preferida el nanocomposite se caracteriza porque el núcleo con propiedades ferromagnéticas de la nanopartícula está formado por un metal.

En otra realización preferida el nanocomposite se caracteriza porque el núcleo con propiedades ferromagnéticas debe tener un tamaño específico que asegure dichas propiedades, preferentemente entre 9-10 nm.

En otra realización preferida el nanocomposite se caracteriza porque el metal que conforma el núcleo es, preferentemente, el cobalto.

En otra realización preferida el nanocomposite se caracteriza porque el recubrimiento del núcleo de la nanopartícula es a base de un metal con capacidad bactericida.

En otra realización preferida el nanocomposite se caracteriza porque el metal con capacidad bactericida cubre toda la superficie externa de la nanopartícula.

En otra realización preferida el nanocomposite se caracteriza porque el metal con capacidad bactericida que cubre toda la superficie externa de la nanopartícula es la plata.

En otra realización preferida el nanocomposite se caracteriza porque el tamaño total de la nanopartícula es preferentemente del orden de 15 nm.

En otra realización preferida el nanocomposite se caracteriza porque la matriz de polimérica en la que se encuentran insertadas de forma estable las nanopartículas es una matriz de intercambio iónico, preferentemente a base de fibras poliméricas con grupos funcionales con $pK < 4$, más particularmente grupos sulfónicos. En otra realización preferida

ES 2 333 090 A1

el nanocomposite se caracteriza porque la matriz de fibras poliméricas es una matriz a base de fibras de polipropileno injertadas con polímeros de estireno y divinilbenceno, preferentemente FIBAN K-1.

Un segundo objeto de la presente invención se refiere al método de obtención del nanocomposite de la invención, caracterizado porque comprende los siguientes pasos:

- a. Inmersión de la fibra polimérica en una solución en exceso del compuesto que se desea cargar como núcleo.
- b. Reducción para estabilizar las nanopartículas en la matriz polimérica y regenerar dicha matriz para poder realizar ciclos sucesivos de carga-reducción de forma secuencial de los diferentes compuestos que van a constituir el núcleo y el recubrimiento.
- c. Recubrimiento del núcleo de la nanopartícula con un compuesto con propiedades bactericidas.
- d. Reducción para obtener las nanopartículas con la estructura núcleo recubierto.
- e. Tratamiento del material nanocomposite con ácido antes de su aplicación final a fin de eliminar la parte de metal del núcleo sin recubrir.

En una realización preferida el método de la invención se caracteriza porque la matriz polimérica es una matriz de intercambio iónico que contiene grupos funcionales con $pK_a < 4$, preferentemente grupos sulfónicos.

En otra realización preferida el método de la invención se caracteriza porque el compuesto que constituye el núcleo es un metal con propiedades ferromagnéticas, preferentemente cobalto.

En otra realización preferida el método de la invención se caracteriza porque el agente reductor de las etapas b) y d) es un agente reductor químico a una concentración adecuada, preferentemente $NaBH_4$ a una concentración de 0.5M.

En otra realización preferida el método de la invención se caracteriza porque los ciclos sucesivos de carga-reducción permiten controlar la cantidad del metal en el núcleo así como la obtención de nanopartículas con estructura núcleo recubierto.

En otra realización preferida el método de la invención se caracteriza porque los ciclos sucesivos de carga-reducción pueden ser un mínimo de 2 y, preferentemente 4 o más. En otra realización preferida el método de la invención se caracteriza porque el metal con propiedades bactericidas es la plata.

En otra realización preferida el método de la invención se caracteriza porque el ácido de tratamiento es un ácido fuerte adecuado, preferentemente HCl.

Un tercer objeto de la presente invención se refiere al uso del nanocomposite de la invención para procesos de desinfección y/o descontaminación, específicamente desinfección y/o descontaminación de aguas.

Un último objeto de la presente invención se refiere a un método de desinfección y/o descontaminación de un medio líquido caracterizado por hacer pasar el medio infectado y/o contaminado a través del nanocomposite de la invención.

En una realización preferida el método de desinfección y/o descontaminación de un medio líquido se caracteriza porque el medio líquido se hace pasar a través del nanocomposite por bombeo de dicho medio, a una velocidad adecuada.

En otra realización preferida el método de desinfección y/o descontaminación de un medio líquido se caracteriza porque la velocidad de funcionamiento del dispositivo de bombeo oscila, preferentemente, entre 50-100 rpm.

En otra realización preferida el método de desinfección y/o descontaminación de un medio líquido se caracteriza porque las nanopartículas desprendidas de la matriz polimérica y que hayan pasado al medio líquido tratado, se eliminan del mismo por magnetismo, preferentemente mediante trampas magnéticas.

Descripción de las Figuras

Figura 1. Capacidad bactericida del material nanocomposite de la presente invención con distintas concentraciones de plata. En la figura se muestra la variación de la concentración de bacterias viables en medio acuoso contaminado con *Escherichia coli*, que pasa a través de diferentes nanocomposites sintetizados mediante el procedimiento descrito en la presente invención y que presentan diferentes ciclos de carga reducción (Ver Tabla 1). La concentración inicial de bacterias en el medio acuoso es de 10^3 cfu/ml. En el eje de ordenadas se representa el logaritmo de las unidades

formadoras de colonias respecto al volumen expresado en ml y en el eje de abscisas se representa el tiempo en minutos. Los símbolos que aparecen en el gráfico se corresponden con: ◆ Blanco; ■ nanopartículas Ag2-Co; x nanopartículas Ag4-Co; ✱ nanopartículas Ag0,6-Co.

5 Figura 2. Tests de actividad bactericida del material nanocomposite de la presente invención. La figura muestra la variación en la concentración de diferentes tipos de bacterias en medio acuoso que pasa a través del nanocomposite Ag1-Co-FIBANK-1 sintetizado mediante el procedimiento de la invención. La concentración inicial de cada tipo de bacterias en el medio acuoso es de 10^3 cfu/ml. En el eje de ordenadas se representa el logaritmo de las unidades formadoras de colonias respecto al volumen expresado en ml y en el eje de abscisas se representa el tiempo en minutos. Los símbolos que aparecen en el gráfico se corresponden con: ● *Staphylococcus aureus*, + *Escherichia coli*, x *Klebsiella*, ✱ *Enterobacter* spp, Δ *Pseudomonas aeruginosa* y ■ *Salmonella*.

15 Figura 3. Cuantificación de la capacidad magnética de las nanopartículas de la invención embebidas en fibras tipo FIBAN K-1. La cuantificación se ha llevado a cabo mediante un magnetómetro tipo SQUID. La figura muestra las propiedades ferromagnéticas de diferentes nanopartículas sintetizadas mediante el procedimiento descrito en la presente invención y que presentan diferentes ciclos de carga-reducción (Ver Tabla 1). En el eje de ordenadas se representa la magnetización por peso de material (emu/g) y en el eje de abscisas se representa el campo magnético aplicado (Oe) Los símbolos que aparecen en el gráfico se corresponden con: ● Ag1Co, ○Ag2Co, ▼ Ag3Co y Δ Ag4Co.

20 Figura 4. Capacidad bactericida del nanocomposite Ag0.6-Co-FIBAN K-1, sintetizado mediante el procedimiento descrito en la presente invención, en función de la velocidad de la bomba que mueve el medio acuoso contaminado con *E. coli* a una concentración de 10^3 cfu/ml. En el eje de ordenadas se representa las unidades formadoras de colonias respecto al volumen expresado en ml y en el eje de abscisas se representa el tiempo en minutos. Los símbolos que aparecen en el gráfico se corresponden con: ◆ 50 rpm; ■ 100 rpm; ▲ 200 rpm; × 300 rpm y × 500 rpm.

Descripción detallada de la invención

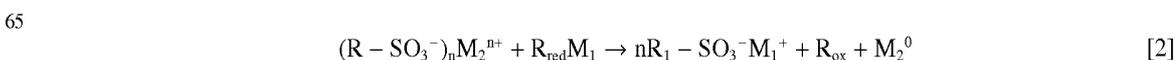
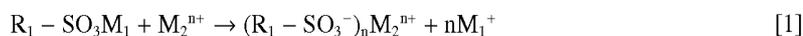
30 El objeto de la presente invención es el desarrollo de nanopartículas metálicas (Co-Ag) de tipo núcleo recubierto con propiedades bactericidas y ferromagnéticas, insertadas y estabilizadas en la superficie de una matriz de intercambio iónico formada por una matriz polimérica con grupos sulfónicos que le proporcionan un $pK_a < 4$, seguras para el medioambiente, sencillas y económicas. Preferentemente, la matriz está formada por fibras poliméricas.

35 La invención consiste en el desarrollo de un nanocomposite, que contiene nanopartículas metálicas de tipo núcleo recubierto, a base de un metal ferromagnético en el núcleo, en la presente invención, el cobalto, recubierto con nanocapas de plata. Gracias a las propiedades bactericidas de la plata es posible su utilización para desinfección y/o descontaminación de distintos medios, como por ejemplo, el agua. Por otro lado, las propiedades ferromagnéticas de las nanopartículas de la invención hacen posible prevenir la postcontaminación del medio tratado por un posible escape de las mismas, eliminando las nanopartículas que se desprendan de la matriz a dicho medio mediante trampas magnéticas.

45 *Síntesis intermatricial de nanopartículas (Co-Ag) de tipo núcleo recubierto en una matriz de intercambio iónico formada por fibras poliméricas caracterizadas por presentar grupos funcionales sulfónicos y un $pK_a < 4$*

50 La matriz de intercambio iónico utilizada para la síntesis de las nanopartículas de la invención consiste en fibras de materiales no-tejidos hechos de polímeros con grupos funcionales químicamente activos, grupos sulfónicos, que presentan una combinación única de propiedades, y que le proporcionan un $pK_a < 4$.

55 El procedimiento consiste, en general, en la inmersión de una porción de fibra, polimérica en una solución del metal que se desea cargar como núcleo. De esta manera se produce un intercambio iónico entre los iones que tienen los grupos funcionales y el catión metálico de interés (ver fórmula 1). Esta carga se realiza con una sal del metal en cantidad en exceso, por ejemplo $Co(NO_3)_2$. Seguidamente, es necesario el lavado de la membrana para eliminar los cationes superficiales. Posteriormente se produce la reducción de los cationes con una solución acuosa del agente reductor con concentración adecuada, por ejemplo $NaBH_4$ a una concentración de 0.5M, a fin de obtener las nanopartículas insertadas y estabilizadas dentro de la matriz de fibras poliméricas (PSMNPs). Este paso de reducción permite, a parte de la obtención de las NPMs, la regeneración de los grupos funcionales (grupos sulfónicos) de dicha matriz polimérica (por ejemplo, FIBAN K-1) lo que permite realizar ciclos sucesivos de carga-reducción, de forma secuencial, de los diferentes metales (ver fórmula 2).



Debido a la propiedad de regeneración de la matriz, se pueden realizar cargas sucesivas de ésta, lo que permite conseguir una de las características únicas de la presente invención, la formación de nanopartículas con estructura núcleo recubierto mediante diferentes ciclos de carga-reducción de forma secuencial de los diferentes metales, donde el agente reductor es un reductor químico en solución acuosa a una determinada concentración.

La capacidad de poder realizar diferentes ciclos de carga-reducción para obtener las nanopartículas insertadas y estabilizadas en la matriz, además, hace posible elegir la concentración específica del metal para obtener las propiedades deseadas, tanto para el metal del núcleo como para el metal del envoltorio. Además, es de vital importancia conseguir un tamaño mínimo específico del metal del núcleo, ya que a un tamaño inferior al utilizado hace que se pierda la propiedad ferromagnética. En la presente invención se han obtenido nanopartículas con un núcleo de cobalto del orden de 9-10 nm que proporciona propiedades ferromagnéticas a las mismas (siendo posibles otros metales y/o tamaños del núcleo).

El siguiente paso en la síntesis de las nanopartículas de la invención consiste en el recubrimiento de las mismas con un metal con propiedades bactericidas, en este caso con plata. El procedimiento consiste en una segunda carga con una sal de plata a fin de obtener un envoltorio de un grosor deseado dependiente de la concentración de carga. Se sigue el mismo procedimiento de reducción mencionado anteriormente obteniéndose nanopartículas metálicas con estructura núcleo recubierto, insertadas y estabilizadas en una matriz de fibras poliméricas mediante dos ciclos de carga-reducción.

El número de ciclos de carga-reducción posibles viene determinado por las propiedades de la matriz y por las características de las nanopartículas que se deseen obtener. En la presente invención se han analizado hasta 4 ciclos de carga-reducción que se puede asegurar que funcionan, es decir, las nanopartículas sintetizadas mediante 4 ciclos de carga-reducción, siguen presentando propiedades bactericidas y ferromagnéticas. Los ciclos de carga-reducción, junto con el procedimiento de síntesis de las nanopartículas, permiten controlar el tamaño, morfología, distribución en superficie y concentración de las nanopartículas en la matriz de fibras.

El nanocomposite obtenido mediante este procedimiento se trató con un ácido para eliminar las nanopartículas que no están totalmente cubiertas e insertadas y estabilizadas en el mismo, para evitar la postcontaminación del medio tratado con dicho nanocomposite.

Así, las nanopartículas sintetizadas presentan una estructura núcleo-envoltorio donde el núcleo es de cobalto, lo que nos proporciona las propiedades ferromagnéticas, y el recubrimiento de plata, que aporta la actividad bactericida.

En un primer estudio, se llevó a cabo la optimización del tiempo de carga para evitar la pérdida de metal por reacciones de oxidación durante dicho procedimiento de carga. Una vez optimizado dicho tiempo, se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas con 3 cargas sucesivas de cobalto y diferentes cantidades de Ag, es decir, diferentes grosores de la cubierta. Posteriormente, se realizó la síntesis de nanopartículas Ag-Co-PSMNP en fibras poliméricas con grupos sulfónicos, utilizando los parámetros de tiempo y cantidad optimizados para las fibras SPEEK (Tabla 1), formando el nanocomposite descrito en la presente invención. La caracterización de este nanocomposite se realizó mediante TEM (Microscopio de Transmisión Electrónica), SQUID (Dispositivo Superconductor de Interferencia Cuántica) e ICP-OES (Espectroscopia de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente), conociéndose así la cantidad de cada metal, el tamaño y distribución de las nanopartículas en la matriz y la existencia de propiedades ferromagnéticas.

TABLA 1

Cantidades de Ag y Co utilizadas para las síntesis de nanopartículas en fibras de intercambio iónico donde los números 0,6-4 indican el grosor de la capa de Ag en unidades de monocapas (1 monocapa=0,4 nm)

	mmoles Co/g	mmoles Ag/g
Ag0,6-Co	2,18	0,03
Ag1-Co	3,22	0,05
Ag2-Co	5,22	0,12

Ag3-Co	4,46	0,23
Ag4-Co	3,35	0,37

5

10 *Caracterización de las nanopartículas insertadas y estabilizadas en una matriz de fibras poliméricas con grupos sulfónicos funcionales con pKa<4 mediante el Microscopio de Transmisión Electrónica (TEM)*

15 Para conocer la distribución de las nanopartículas de la invención en las fibras, así como su tamaño, se utilizó el TEM, previo tratamiento de la muestra. Así, se escogieron algunos filamentos de la matriz de fibras que fueron mezclados en una resina de manera que los hilos quedaron embutidos en ésta y separados. Mediante la visualización por microscopio óptico, se hicieron diferentes cortes de la resina hasta que se obtuvo un corte transversal de los filamentos.

20 Mediante el TEM se observó una clara distribución de las nanopartículas de la invención en la superficie de las fibras de la matriz, observándose además una disminución en la densidad gradual desde el exterior hacia el interior de la fibra.

A partir de las imágenes obtenidas mediante el TEM pudimos determinar también el tamaño de las nanopartículas en las fibras, que corresponde a unos 15 nm de diámetro.

25 *Determinación de las propiedades ferromagnéticas de las nanopartículas insertadas y estabilizadas en la matriz de fibras poliméricas con grupos funcionales sulfónicos con pKa<4*

30 Uno de los intereses de la presente invención es la síntesis de nanopartículas con propiedades ferromagnéticas en disolución, con el fin de atraparlas mediante trampas magnéticas, si se liberan de la matriz que las contiene. Mediante el análisis con el dispositivo SQUID, se observó un comportamiento ferromagnético de las nanopartículas de la invención insertadas y estabilizadas en la matriz FIBAN K-1. En la figura 3 se muestran diferentes nanopartículas sintetizadas mediante el procedimiento descrito en la presente invención y que se diferencian en los diferentes ciclos de carga-reducción utilizados para su síntesis, es decir, en la concentración de la plata del envoltorio (Ver Tabla 1).

35 A continuación se exponen los ejemplos de la capacidad bactericida del nanocomposite de la invención cuyo objetivo es ilustrar la presente invención sin limitar el alcance de la misma.

40 Ejemplo 1

Actividad bactericida del nanocomposite de la invención

45 Las nanopartículas de la invención sintetizadas en las fibras poliméricas de la matriz FIBAN K-1, corresponden a: Ag-Co-FIBAN K-1, y presentan diferentes grosores del recubrimiento de Ag, indicados como número de monocapas. La determinación cuantitativa de la existencia de la actividad bactericida, se realizó en todos los casos según la siguiente fórmula:

$$50 \quad cfu / ml = \frac{n^{\circ} \text{ colonias}}{\text{dilución} \cdot V_{\text{sembrado}}}$$

cfu: unidades formadoras de colonia.

55

Para comprobar la actividad bactericida de las nanopartículas (con diferentes grosores de recubrimiento de plata) sintetizadas en las fibras poliméricas de la matriz FIBAN K-1, se utilizó un medio acuoso contaminado con *E. coli* a una concentración inicial de colonias del orden de 10^3 cfu/ml. Como se observa en la Figura 1, se produce una disminución del número de colonias de *E. coli* a lo largo del tiempo que parece ser independiente del grosor de la capa de Ag presente en las nanopartículas. Se podría concluir que no existe una influencia significativa del grosor de la capa de plata en el efecto bactericida de las nanopartículas de la presente invención. Este hecho es importante porque uno de los factores limitantes a la hora de usar los nanocomposites con propiedades bactericidas es su precio. Dicho precio, en el caso de la plata, viene determinado por la concentración del metal noble que utilizemos para recubrir el núcleo de la nanopartícula. Gracias a la disposición superficial de las nanopartículas recubiertas de plata de la invención, sobre la matriz polimérica, el grosor de dicho recubrimiento de plata no es tan determinante como en otras nanopartículas existentes en el estado de la técnica, embebidas en toda la matriz polimérica, lo que implica una menor exposición del metal bactericida y conlleva, para conseguir la misma capacidad bactericida, un mayor número de nanopartículas por unidad de superficie y consecuentemente, unos mayores costes.

Para comprobar la eficiencia antimicrobiana del material nanocomposite de la presente invención se realizaron test de actividad bactericida de dicho material frente a diferentes tipos de bacterias, en particular, frente a las bacterias consideradas más peligrosas para la salud humana (IDSA, 2006): *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Klebsiella*, *Enterobacter* spp, *Pseudomonas aeruginosa* y *Salmonella* (20). En la Figura 2 se pone de manifiesto la elevada eficiencia antimicrobiana del nanocomposite testado, Ag1Co-FIBAN K-1, frente a las bacterias antes mencionadas, observándose que 1 hora aproximadamente después de tratar el medio acuoso contaminado con el nanocomposite de la invención se reduce drásticamente la concentración de *Enterobacter* sp, *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli*.

10 Ejemplo 2

Influencia de la variación de la velocidad de la bomba en la actividad bactericida del nanocomposite de la invención

15 Para demostrar la influencia de la variación de la velocidad de la bomba en la actividad bactericida del nanocomposite de la invención se procedió a tratar un medio acuoso contaminado con *E. coli* a una concentración de 10^3 cfu/ml con el nanocomposite Ag0,6Co-FIBAN K-1, manteniéndose además el medio en continuo movimiento (a diferentes velocidades), mediante la utilización de una bomba. Los resultados mostrados en la Figura 4, ponen de manifiesto que a revoluciones bajas de la bomba (50 y 100 rpm) hay una disminución de cfu/ml, mucho mayor que para el caso de revoluciones altas, superiores a 100 rpm. Esto demuestra que es necesaria una velocidad baja para que exista un tiempo de contacto o tiempo de residencia suficiente entre las bacterias y el nanocomposite, y así éstas poder ejercer su función bactericida.

Referencias

- 25 1. I. O. Sosa et al. *J. Phys. Chem.* (2003); 107: 6269
2. H-H. Wang, et al. *Adv. Mater.* (2006); 18: 491.
- 30 3. M. A. El-Sayed et al. *Acc. Chem. Res.* (2001); 34: 257
4. WO2007/147094
5. Sang Young Y et al. *J. Mat. Science* (2003); 38: 2143
- 35 6. Murali Mohan Y et al. *Polymer* (2007); 48:158
7. Lesli-Pelecky et al. *Chem. Mater* (1996); 8:1770
- 40 8. A D. Pomogailo et al. *Russ. Chem. Rev.* (2000);69: 53
9. A D. Pomogailo et al. *J. Nanoparticle Res.* (2003); 5:497
10. A. D. Pomogailo et al. *Russ. Chem. Rev.* (1997); 66: 679
- 45 11. D. N. Muraviev et al. *Contributions to Science* (2005); 3:19
12. D. N. Muraviev et al. *Phys. Status Solidi* (2007); 204: 1686
- 50 13. J. Macanas J et al. *Phys. Status Solidi* (2007); 204: 1699
14. M. Antonietti E. et al. *Adv. Mat.* (1995); 7: 1000
15. B. Corain M. et al. *J. Mol. Catal.* (2000); 159:153
- 55 16. F. Caruso et al. *Adv. Mat.* (2001); 13:11
17. Powell M C et al. *WMJ.* 2006; 105:18
- 60 18. Novack B et al. *Environmental pollution* (2007); 150:5
19. Alonso A et al. *Abstract TNT 2008* (Oviedo-España)
20. http://www.forbes.com/home/sciencsandmedicine/2006/03/01/antibiotics-pfizer-cubist-cx_mh_0301badbugs.html (Recurso en línea)
- 65 [html](#)

ES 2 333 090 A1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Nanocomposite **caracterizado** por consistir en nanopartículas con una estructura formada por un núcleo con propiedades ferromagnéticas recubierto por una composición con propiedades bactericidas e insertadas de forma estable en la superficie de una matriz poliméricas.
2. Nanocomposite según la reivindicación 1 **caracterizado** porque el núcleo de la nanopartícula con propiedades ferromagnéticas está formado por un metal.
- 10 3. Nanocomposite según la reivindicación 2 **caracterizado** porque el núcleo de metal con propiedades ferromagnéticas de la nanopartícula debe tener un tamaño específico que asegure las propiedades ferromagnéticas, preferentemente entre 9-10 nm.
- 15 4. Nanocomposite según las reivindicaciones 1 a 3 **caracterizado** porque el metal que conforma el núcleo de la nanopartícula es preferentemente, el cobalto.
5. Nanocomposite según las reivindicaciones 1 a 4 **caracterizado** porque el recubrimiento del núcleo de la nanopartícula es a base de un metal con capacidad bactericida.
- 20 6. Nanocomposite según las reivindicaciones 1 a 5 **caracterizado** porque el metal con capacidad bactericida cubre toda la superficie externa de la nanopartícula.
7. Nanocomposite según las reivindicaciones 1 a 6 **caracterizado** porque el metal con gran capacidad bactericida que cubre toda la superficie externa de la nanopartícula es la plata.
- 25 8. Nanocomposite según las reivindicaciones 1 a 7 **caracterizado** porque el tamaño total de la nanopartícula es preferentemente del orden de 15 nm.
- 30 9. Nanocomposite según las reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado** porque la matriz polimérica en la que se encuentran insertadas de forma estable las nanopartículas, es una matriz de intercambio iónico.
10. Nanocomposite según la reivindicación 9 **caracterizado** porque la matriz polimérica en la que se encuentran insertada las nanopartículas contiene grupos funcionales con $pK_a < 4$, preferentemente grupos sulfónicos.
- 35 11. Nanocomposite, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la matriz polimérica es una matriz de fibras poliméricas o una matriz polimérica en forma de gránulos.
- 40 12. Nanocomposite según las reivindicaciones 9 o 10 **caracterizado** porque la matriz polimérica es una matriz a base de fibras de polipropileno injertadas con copolímeros de estireno y divinilbenceno, preferentemente matriz FIBAN K-1.
13. Método de producción del nanocomposite de las reivindicaciones 1-11 **caracterizado** porque comprende los siguientes pasos:
- 45 a) Inmersión de la matriz de fibras poliméricas en una solución en exceso del compuesto que se desea cargar como núcleo.
- 50 b) Reducción para estabilizar las nanopartículas en la matriz polimérica y regenerar dicha matriz para poder realizar ciclos sucesivos de carga-reducción de forma secuencial de los diferentes compuestos que van a constituir el núcleo y el recubrimiento.
- 55 c) Recubrimiento del núcleo de la nanopartícula con un compuesto con propiedades bactericidas.
- d) Reducción para obtener las nanopartículas con la estructura núcleo recubierto.
- e) Tratamiento del material nanocomposite con ácido antes de su aplicación final a fin de eliminar la parte de metal del núcleo sin recubrir.
- 60 14. Método, según la reivindicación 12, **caracterizado** porque, la matriz de fibras poliméricas es una matriz de intercambio iónico que contiene grupos funcionales con $pK < 4$, preferentemente grupos sulfónicos.
15. Método, según la reivindicación 12, **caracterizado** porque el compuesto que constituye el núcleo es un metal con propiedades ferromagnéticas, preferentemente cobalto.
- 65 16. Método según la reivindicación 12 **caracterizado** porque el agente reductor de las etapas b) y d) es un agente reductor químico a concentración adecuada, preferentemente $NaBH_4$ a una concentración de 0.5M.

ES 2 333 090 A1

17. Método según la reivindicación 15 **caracterizado** porque los ciclos sucesivos de carga-reducción permiten controlar la cantidad del metal en el núcleo así como la obtención de nanopartículas con estructura núcleo recubierto.

18. Método según la reivindicación anterior **caracterizado** porque los ciclos sucesivos de carga-reducción pueden ser un mínimo de 2, siendo preferentemente 4 o más.

19. Método según la reivindicación 12 **caracterizado** porque el metal con propiedades bactericidas es la plata.

20. Método según la reivindicación 12 **caracterizado** porque el ácido es un ácido fuerte, preferentemente HCl.

21. Uso del nanocomposite de las reivindicaciones 1 a 11 para procesos de desinfección y/o descontaminación.

22. Uso según la reivindicación 20 **caracterizado** porque el medio a desinfectar y/o descontaminar es el agua.

23. Método de desinfección y/o descontaminación de un medio líquido **caracterizado** por hacer pasar el medio infectado y/o contaminado a través del nanocomposite de las reivindicaciones 1 a 11.

24. Método según la reivindicación anterior **caracterizado** porque el medio líquido se hace pasar a través del nanocomposite por bombeo de dicho medio.

25. Método según la reivindicación anterior **caracterizado** porque la velocidad de funcionamiento del dispositivo de bombeo oscila, preferentemente, entre 50-100 rpm.

26. Método según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24 **caracterizado** porque las nanopartículas desprendidas de la matriz de fibras poliméricas y que hayan pasado al medio líquido tratado, se eliminan del mismo por magnetismo, preferentemente mediante trampas magnéticas.

Figura 1

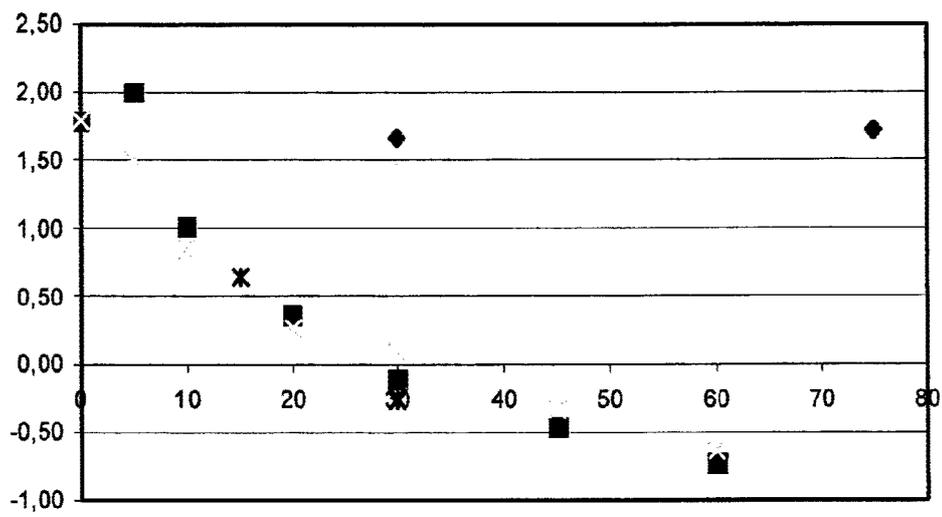


Figura 2

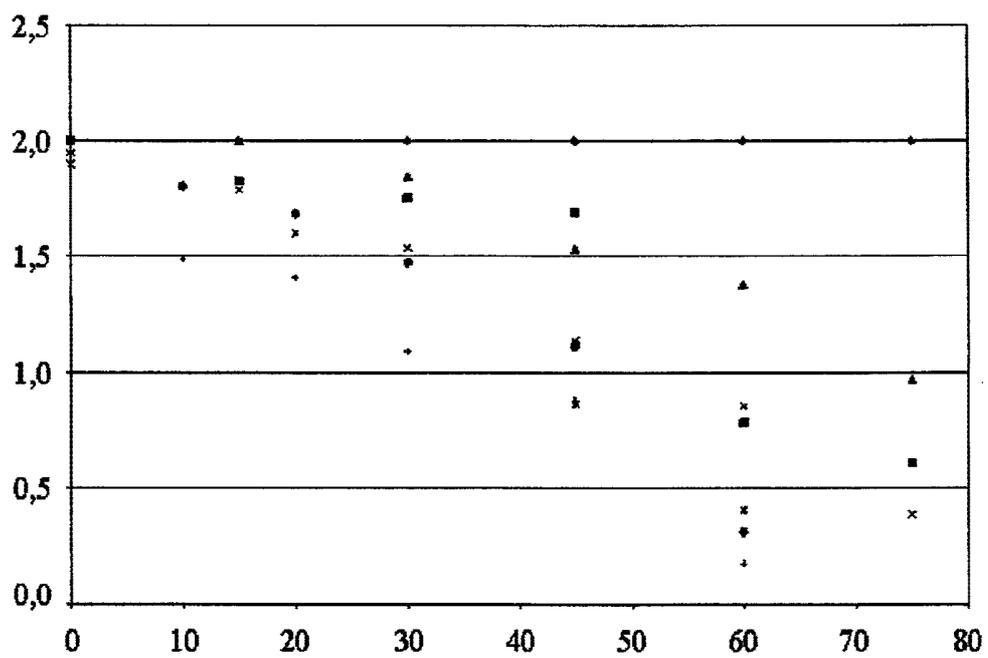


Figura 3

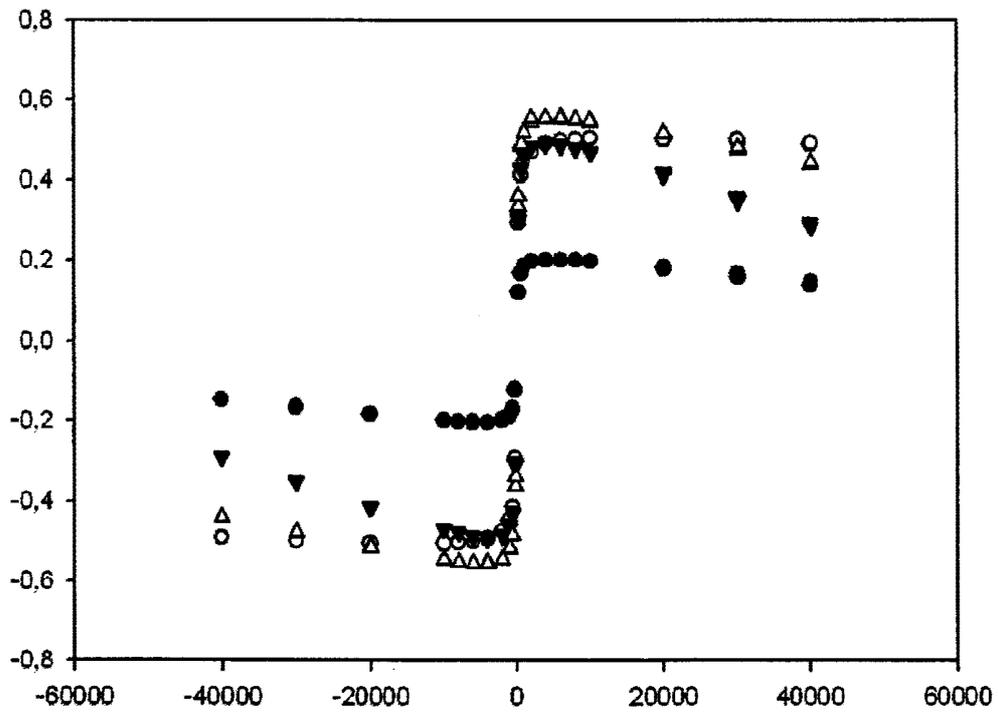
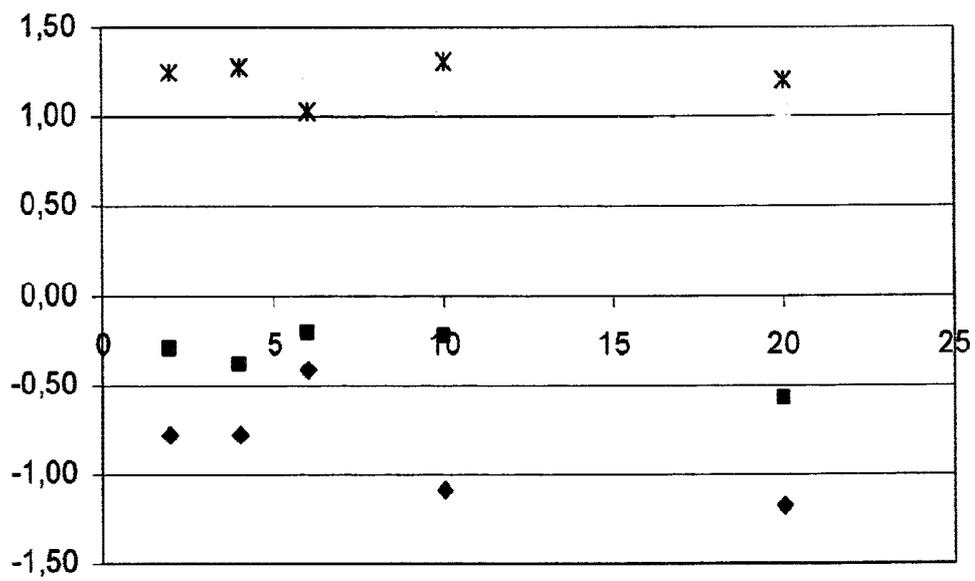


Figura 4





OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 333 090

② N° de solicitud: 200901689

③ Fecha de presentación de la solicitud: **27.07.2009**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **A01N 25/34** (2006.01)
C02F 1/50 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
E	ES 2330074 A1 (UNIVERSITAT AUTONOMA DE BARCELONA) 03.12.2009, todo el documento.	1-25
A	PING GONG et al. "Preparation and antibacterial activity of Fe ₃ O ₄ @Ag nanoparticles" Nanotechnology 15-06-2007 Vol. 18 N° 285604 (7pp); apartados 1, 2.1 y 3.1.	1-25
A	SIHENG LI et al. "Jingle-bell-shaped ferrite hollow sphere with a noble metal core: Simple synthesis and their magnetic and antibacterial properties" Journal of Solid State Chemistry 21.05.2008 Vol. 181 páginas 1653-1661; apartados 1, 3.1 - 3.3.	1-25
A	MURAVIEV, D. N. et al. "Synthesis, stability and electrocatalytic activity of polymer-stabilized monometallic Pt and bimetallic Pt/Cu core-shell nanoparticles" Physica Status Solid A: Applications and Materials Science, Junio 2008, Vol. 205(6), páginas 1460-1464; apartado 2.2, Figura 3.	1-25

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n°:

Fecha de realización del informe

22.01.2010

Examinador

V. Balmaseda Valencia

Página

1/4

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

A01N, C02F

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,XPESP,NPL,HCAPLUS;ISI-WEB

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 22.01.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-25	SÍ
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-25	SÍ
	Reivindicaciones	NO

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 ha sido publicada.

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	Nanotechnology Vol.18 N°285604 (7pp).	15-06-2007
D02	Journal of Solid State Chemistry Vol. 181 páginas 1653-1661	21-05-2008
D03	Physica Status Solid A: Applications and Materials Science, Vol.205(6), páginas 1460-1464.	2008

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 presente invención es un nanocomposite con actividad bactericida, su procedimiento de obtención y su uso en procesos de descontaminación y desinfección de distintos medios tales como el agua. Dicho nanocomposite se caracteriza por consistir en nanopartículas con una estructura formada por un núcleo con propiedades ferromagnéticas recubierto por una composición con propiedades bactericidas que se encuentra insertada de forma estable sobre la superficie de fibras poliméricas.

El documento D01 describe un procedimiento de obtención de nanopartículas bifuncionales que constan de un núcleo con propiedades ferromagnéticas (Fe_3O_4) recubierto por una composición con propiedades bactericidas (nanopartículas de Ag) (apartado 3.1). La finalidad de las nanopartículas resultantes es su uso como agente bactericida y su posible recuperación gracias a sus propiedades ferromagnéticas (apartados 3.2 y 3.3).

En el documento D02 se estudia tanto la síntesis como las propiedades magnéticas y bactericidas de esferas huecas de ferrita en forma de cascabel con un núcleo de plata. Dichas esferas se obtienen a partir de la mezcla de solución coloidal de plata con una solución acuosa de nitratos de hierro y níquel, el envejecimiento de la mezcla resultante, su secado y finalmente su calcinación (apartado 2.2.2). El composite resultante presenta las propiedades magnéticas y ópticas características de la ferrita, así como las propiedades bactericidas del núcleo de plata (apartados 3.4 y 3.5).

El documento D03 describe las síntesis intermatricial y la caracterización de un nanocomposite constituido por nanopartículas bimetálicas (Pt/Cu) con estructura tipo núcleo recubierto insertadas en una matriz polimérica de poli(eteretercetona)sulfonada. La matriz polimérica fue cargada con iones metálicos (por ejemplo, Cu^{2+}) o complejos (por ejemplo, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) seguido de la reducción del metal dentro de la misma (apartado 2.2., Figura 3). Así mismo se describe la actividad electrocatalítica del nanocomposite resultante en sensores amperométricos

La diferencia entre el objeto de las reivindicaciones 1-25 y los documentos D01-D03 radica en que ninguno de dichos documentos divulga un nanocomposite constituido por nanopartículas metálicas, insertadas de forma estable sobre la superficie de matrices poliméricas, que presenten un núcleo de cobalto con propiedades ferromagnéticas recubierto de nanocapas de plata que le confieren, a su vez, propiedades bactericidas. Además no sería obvio para un experto en la materia la obtención de este nanocomposite a partir de los documentos citados. En consecuencia, se considera que el objeto de la presente invención es nuevo y tiene actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P).

NOVEDAD (ARTÍCULO 6.3 DE L.P)

La solicitud de patente ES 2330074 A1, con fecha de presentación 03.02.2009 y publicada en fecha 03.12.2009, describe un nanocomposite constituido por nanopartículas metálicas, insertadas de forma estable sobre la superficie de matrices poliméricas, que presenten un núcleo de cobalto con propiedades ferromagnéticas recubierto de nanocapas de plata que le confieren, a su vez, propiedades bactericidas. Así por tanto, se considera que dicho documento afectaría a la novedad de las reivindicaciones 1-25 tal y como establece el Artículo 6.3 de la L.P.