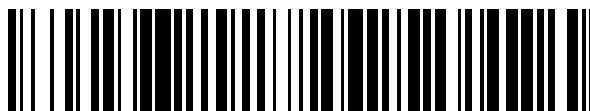


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 410 134**

51 Int. Cl.:

A01N 59/16 (2006.01)

A01N 25/08 (2006.01)

A01N 25/10 (2006.01)

A01P 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2007 E 07102894 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013 EP 1832169**

54 Título: **Zeolita antimicrobiana y composición antimicrobiana.**

30 Prioridad:

22.02.2006 JP 2006045241

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

01.07.2013

73 Titular/es:

**SINANEN ZEOMIC CO., LTD. (100.0%)
1-1, Nakagawa-honmachi Minato-ku
Nagoya-shi, Aichi, JP**

72 Inventor/es:

**KURIHARA, YASUO;
MIYAKE, KUMIKO y
UCHIDA, MASASHI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 410 134 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

Zeolita antimicrobiana y composición antimicrobiana.

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a zeolita antimicrobiana y a una composición antimicrobiana que contiene la zeolita antimicrobiana y, más específicamente, a zeolita antimicrobiana y a una composición antimicrobiana, en particular a una composición de resina antimicrobiana, que apenas experimenta cambio de color con el paso del tiempo durante un período de tiempo prolongado.

Antecedentes de la técnica

10 Es bien conocida la zeolita antimicrobiana preparada reemplazando iones metálicos intercambiables iónicamente de zeolita con iones metálicos antimicrobianos, tales como los iones de plata, cobre y/o zinc y una composición antimicrobiana que los contiene. Con respecto a esto, sin embargo, se ha sabido que una composición de resina antimicrobiana obtenida incorporando tal zeolita antimicrobiana en una resina experimenta un cambio de color con el paso del tiempo. Como medio para resolver tal problema de cambio de color al cabo del tiempo, asociado con la zeolita antimicrobiana convencional, ya se ha desarrollado una técnica en la que los iones de plata y los iones de amonio se incorporan en la zeolita (publicación de patente japonesa pendiente de examen Sho 63-265809).

15 La zeolita antimicrobiana descrita en este texto tiene ciertamente una actividad antimicrobiana excelente y, por ejemplo, es excelente en la duración de su acción antimicrobiana o potencia cuando se deja al aire o en el agua, y apenas experimenta deterioro alguno de la calidad incluso cuando se incorpora a una resina mediante amasado. Esta zeolita antimicrobiana está libre de cualquier cambio de color extremo bajo las condiciones habituales de uso, pero cuando se expone a condiciones severas, por ejemplo cuando se irradia con rayos ultravioleta intensos a lo largo de un período de tiempo prolongado, la zeolita adolece de un problema por cuanto experimenta un cambio de color con el paso del tiempo. Aunque la zeolita per se no pierde su acción antimicrobiana debido a estos cambios de color, un material o mercancía a la que se añade la zeolita antimicrobiana puede experimentar un cambio de color. Esto a su vez tiene por resultado el deterioro del valor comercial de la mercancía dependiendo del tipo de la misma.

25 El documento JP-A-10140012 describe composiciones de resina antimicrobiana, que comprenden polvos inorgánicos que contienen plata, en donde las composiciones están estabilizadas contra el cambio de color por pigmentos blancos.

El documento JP-A-3215565 describe resinas antibacterianas que tienen una blancura persistente, que comprenden zeolitas metálicas y pigmentos de ZnO.

30 Descripción de la invención

Problemas a resolver por medio de la invención

En consecuencia, es un objeto de la presente invención proporcionar zeolita antimicrobiana que apenas cause un cambio de color con el paso del tiempo, ni siquiera cuando se incorpora a una resina para dar una composición de resina antimicrobiana.

35 Es otro objeto de la presente invención proporcionar una composición antimicrobiana, en particular una composición de resina antimicrobiana, que comprende la zeolita antimicrobiana anterior.

Medios para resolver los problemas.

Así pues, la presente invención proporciona en este texto lo que sigue:

40 1. Zeolita antimicrobiana que comprende zeolita en la que se forma una sal de zinc poco soluble que tiene una solubilidad en agua de 5% en peso, o menos, a 20°C, dentro de los poros finos presentes en la misma.

2. La zeolita antimicrobiana como se expone en el apartado anterior 1, en la que la sal de zinc escasamente soluble formada dentro de los poros finos es óxido de zinc, oxalato de zinc o citrato de zinc.

3. Una composición antimicrobiana que comprende la zeolita antimicrobiana anterior como se expone en el apartado anterior 1 o 2 en una cantidad que se encuentra en el intervalo de 0,05 a 80% en masa.

4. La composición antimicrobiana como se expone en el apartado 3 anterior, en donde es una composición de resina antimicrobiana.

5. Una composición de resina antimicrobiana que comprende una resina y una zeolita antimicrobiana como se expone en los apartados anteriores 1 o 2.

5 6. La composición de resina antimicrobiana tal como se expone en el apartado 5 anterior, en donde dicha resina se elige entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas y termoendurecibles tales como polietilenos, polipropilenos, resinas de cloruro de vinilo, resinas ABS, poliésteres, poli(cloruros de vinilideno), poliamidas, poliésteres, poli(acetales, poli(alcoholes vinílicos), policarbonatos, resinas acrílicas, poliuretanos, resinas fenólicas, resinas de urea, resinas de melamina, resinas epoxi, plásticos fluorados, rayones, rayones de cupramonio, resinas de acetato, varios tipos de elastómeros y materiales de caucho naturales y sintéticos.

7. La composición de resina antimicrobiana como se expone en los apartados 5 o 6 precedentes, en donde dicha zeolita está presente con un contenido de 0,1 a 3% en masa.

8. Un procedimiento para la preparación de una composición de resina antimicrobiana como se expone en los apartados anteriores 5 a 7 mediante la incorporación de la zeolita antimicrobiana en la resina.

15 9. Un procedimiento para la preparación de una composición de resina antimicrobiana como se expone en los apartados 5 a 7 anteriores, mediante el recubrimiento de la superficie de una película de resina con la zeolita antimicrobiana.

10. El uso de una zeolita antimicrobiana como se expone en los apartados 1 o 2 anteriores, para prevenir un cambio de color de una composición de resina antimicrobiana.

20 Efectos de la invención

La zeolita antimicrobiana de acuerdo con la presente invención puede ser aplicada ampliamente, sin causar ningún cambio de color, incluso con las mercancías que experimentan cambios de color con el paso del tiempo cuando se añade la zeolita antimicrobiana convencional.

Modo mejor de llevar a cabo la invención

25 La presente invención se describirá con más detalle a continuación.

La "zeolita" utilizable en la presente invención puede ser una zeolita de origen natural o bien una sintética. En general, la zeolita es un aluminosilicato que tiene una estructura esquelética tridimensional y está representada por la siguiente fórmula general: $xM_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$. En esta fórmula general, M representa un ion n-valente intercambiable iónicamente y habitualmente es un ion metálico monovalente o divalente; x representa el número molar del óxido metálico; y representa el número molar de la sílice; y z representa el número molar del agua de cristalización.

Ejemplos específicos de materiales de zeolita son zeolita A, zeolita X, zeolita Y, zeolita T, zeolita que tiene un alto contenido en sílice, sodalita, mordenita, analcima, clinoptilolita, chabazita y erionita, pero la presente invención no está en absoluto limitada a estos materiales específicos de zeolita.

35 Las capacidades de intercambio iónico de estos materiales de zeolitas ejemplificados son típicamente de 7 meq/g para la zeolita A, 6,4 meq/g para la zeolita X, 5 meq/g para la zeolita Y, 3,4 meq/g para la zeolita T, 11,5 meq/g para la sodalita, 2,6 meq/g para la mordenita, 5 meq/g para la analcima, 2,6 meq/g para la clinoptilolita, 5 meq/g para la chabacita, y 3,8 meq/g para la erionita.

40 La zeolita antimicrobiana de acuerdo con la presente invención es la obtenida reemplazando total o parcialmente los iones intercambiables iónicamente presentes en el material de zeolita precedente, tales como iones sodio, iones calcio, iones potasio, iones magnesio, y/o iones de hierro, con iones metálicos antimicrobianos tales como iones de plata. La zeolita antimicrobiana de acuerdo con la presente invención comprende preferiblemente los iones de plata y pueden comprender además otros iones metálicos antimicrobianos además de iones de plata. Los ejemplos de tales otros iones metálicos antimicrobianos incluyen los iones de cobre, zinc, mercurio, plomo, estaño, bismuto, cadmio, cromo o talio, utilizándose preferiblemente iones de cobre o zinc en el presente texto.

45 Los iones de plata antimicrobianos precedentes y otros iones metálicos se incluyen deseablemente en la zeolita en una cantidad que se encuentra en el intervalo de 0,1 a 15% en masa desde el punto de vista de la acción antimicrobiana de los mismos. Más preferiblemente se usan aquí materiales antimicrobianos de zeolita cada uno de los cua-

les tiene un contenido de ion plata de 0,1 a 15% en masa y un contenido de ion de cobre o ion de zinc en el intervalo de de 0,1 a 8% en masa. En esta memoria descriptiva, la expresión "% en masa" significa sobre la base de la masa de la zeolita secada a una temperatura de 110°C.

5 La zeolita antimicrobiana de la presente invención es un material de zeolita en el que se forma una sal de zinc escasamente soluble dentro de los finos poros presentes en la misma.

Las "sales de zinc escasamente solubles" tienen una solubilidad en agua de 5% en peso o menos a 20°C. Esto es, la cantidad de sales de zinc en la solución acuosa saturada es de 5 g o menos basada en 100 g de la solución saturada a 20 °C. Las sales de zinc ejemplificadas en el texto tienen una solubilidad de 0,05 a 5% en peso.

10 Los ejemplos de tales sales de zinc escasamente solubles incluyen óxido de zinc, peróxido de zinc, hidróxido de zinc, fosfato de zinc, difosfato de zinc, carbonato de zinc, oxalato de zinc, citrato de zinc, fluoruro de zinc, sulfuro de zinc, sulfito de zinc, seleniuro de zinc, cianuro de zinc y silicato de zinc, pero en el presente texto se usa preferiblemente, por ejemplo, óxido de zinc, oxalato de zinc y citrato de zinc, ya que pueden ser producidos fácilmente. La cantidad de sal de zinc escasamente soluble que hay que formar dentro de los poros finos es preferiblemente no inferior al 0,3% en masa y más preferiblemente no inferior al 0,8% en masa sobre la base de la masa total de la zeolita antimicrobiana de la presente invención, con el fin de inhibir la aparición de cualquier posible cambio de color con el tiempo. En relación con el límite superior de la misma, es no más del 20% en masa y preferiblemente no más del 15% en masa.

Los "poros finos" significa poros que tienen un diámetro de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3,0 nanómetros.

20 A continuación se describe con detalle el método para la preparación de la zeolita antimicrobiana de la presente invención.

25 Como ejemplos de los métodos para la preparación de la zeolita antimicrobiana de la presente invención, se pueden enumerar, por ejemplo, un método que comprende la etapa de mezclar una solución que contiene aniones capaces de reaccionar químicamente con los iones de zinc y disueltos en la misma, con una mezcla que contiene una solución acuosa que contiene iones de zinc y una dispersión acuosa de zeolita antimicrobiana.

30 Por ejemplo, en primer lugar la zeolita se pone en contacto con una solución acuosa mixta previamente preparada que contiene iones de plata y otros iones metálicos antimicrobianos de modo que los iones intercambiables iónicamente presentes en la zeolita son reemplazados con los iones precedentes. La zeolita puede ponerse en contacto con la solución mixta de forma continua o por tandas a una temperatura que se encuentra en el intervalo de 10 a 70 °C, preferiblemente de 40 a 60 °C durante 3 a 24 horas, preferiblemente de 10 a 24 horas. En esta etapa, el valor del pH de la solución acuosa mixta precedente se ajusta adecuadamente en un nivel que está en el intervalo de 3 a 10 y preferiblemente de 5 a 7. Dicho ajuste del valor del pH de la solución mixta permitiría convenientemente la prevención de cualquier separación de, por ejemplo, óxido de plata en la superficie de la zeolita y/o en el interior de los poros finos de la misma.

35 Los iones respectivos presentes en la solución acuosa mixta son suministrados en general en forma de las sales correspondientes de los mismos. Los ejemplos de tales sales utilizables en el presente texto incluyen nitrato de plata, sulfato de plata, perclorato de plata, acetato de plata, nitrato de plata diamina y sulfato de plata diamina para los iones de plata; nitrato de cobre, sulfato de cobre, perclorato de cobre, acetato de cobre y tetraciano-cuprato potásico para los iones de cobre; nitrato de zinc, sulfato de zinc, perclorato de zinc, acetato de zinc, tiocianato de zinc para los iones de zinc; nitrato de mercurio, acetato de mercurio y perclorato de mercurio para los iones de mercurio; sulfato de estaño para los iones de estaño, sulfato de plomo y nitrato de plomo para los iones de plomo, cloruro de bismuto y yoduro de bismuto para los iones de bismuto; perclorato de cadmio, sulfato de cadmio, nitrato de cadmio y acetato de cadmio para los iones de cadmio; perclorato de cromo, sulfato de cromo, sulfato de cromo y amonio y acetato de cromo para los iones de cromo; y perclorato de talio, sulfato de talio, nitrato de talio y acetato de talio para los iones de talio.

40 Una vez terminado el intercambio iónico de los iones intercambiables iónicamente de la zeolita con estos iones metálicos antimicrobianos y el posterior lavado de la zeolita con agua, se forma una sal de zinc escasamente soluble dentro de los poros finos de la zeolita. Los ejemplos de compuestos que contienen cada uno de ellos iones aniónicos capaces de experimentar una reacción química con los iones de zinc para dar así una sal de zinc escasamente soluble incluyen el peróxido de hidrógeno para la formación de óxido de zinc; peróxido de hidrógeno para la formación de peróxido de zinc, amoníaco acuoso, hidróxido sódico, hidróxido de potasio e hidróxido de calcio para la formación de hidróxido de zinc; fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio y fosfato de amonio para la formación de fosfato de zinc; difosfato de sodio y difosfato de amonio para la formación de difosfato de zinc; carbonato de sodio y carbonato de amonio para la formación de carbonato de zinc; ácido oxálico y oxalato de amonio para la formación de oxalato de zinc, ácido cítrico, citrato de sodio y citrato de amonio para la formación de citrato de zinc; fluoruro de

amonio para la formación de fluoruro de zinc; sulfuro de hidrógeno acuoso, sulfuro de sodio y sulfuro de amonio para la formación de sulfuro de zinc; sulfito de sodio para la formación de sulfito de zinc; ácido selénico para la formación de seleniuro de zinc; cianuro de amonio para la formación de cianuro de zinc y silicato de sodio para la formación de silicato de zinc.

- 5 La zeolita obtenida después de la terminación de la reacción de formación de sal de zinc escasamente soluble se lavó con agua suficientemente y después se secó. La zeolita lavada con agua se seca preferentemente bajo una presión normal y a una temperatura que está dentro del intervalo entre 105 y 115°C, o bajo una presión reducida de 1 a 30 Torr y a una temperatura en el intervalo entre 70 y 90 °C.

- 10 La acción antimicrobiana de la zeolita antimicrobiana de la presente invención así obtenida puede ser evaluada mediante la determinación de su concentración inhibidora del crecimiento mínima (MIC) frente a una diversidad de bacterias, hongos y levaduras normales. Una prueba para la determinación de la MIC comprende las etapas de, por ejemplo, untar una solución para la inoculación de una bacteria en la superficie de un medio de cultivo en placa que contiene cada zeolita antimicrobiana candidato en una concentración arbitraria, cultivar el medio inoculado a 35 °C durante 24 horas para cada bacteria; a 25 °C durante 4 días para hongos y levaduras para determinar así la concentración mínima de la zeolita antimicrobiana requerida para la inhibición de cualquier crecimiento de esos microorganismos y cada concentración mínima resultante se define como la MIC para cada microorganismo particular.

- 15 Del mismo modo la presente invención proporciona una composición antimicrobiana y, en particular, una composición de resina antimicrobiana que contiene la zeolita antimicrobiana anterior. A este respecto, los ejemplos de tales resinas utilizables en el presente texto incluyen resinas termoplásticas y termoendurecibles tales como polietilenos, polipropilenos, resinas de cloruro de vinilo, resinas de ABS (copolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno), poliésteres, poli(cloruros de vinilideno), poliamidas, poliestirenos, poliacetales, poli (alcoholes vinílicos), policarbonatos, resinas acrílicas, poliuretanos, resinas fenólicas, resinas de urea, resinas de melamina, resinas epoxi, plásticos fluorados, rayones, rayones de cupramonio, resinas de acetato, varios tipos de elastómeros y materiales de caucho naturales y sintéticos.

- 20 La composición de resina antimicrobiana de la presente invención puede prepararse, por ejemplo, incorporando directamente la zeolita antimicrobiana anterior en una de las resinas anteriores o por recubrimiento de la superficie, por ejemplo, de una película de resina con la zeolita antimicrobiana. El contenido de la zeolita antimicrobiana en la composición de resina antimicrobiana está deseablemente en el intervalo de 0,05 a 80% en masa y preferiblemente de 0,1 a 80% en masa desde el punto de vista de conferir a la resina las funciones bactericidas, fungicidas y/o alguicidas. A este respecto, los valores de MIC de la composición de resina antimicrobiana pueden ser evaluados de acuerdo con el mismo método descrito anteriormente. Además, el contenido de la zeolita antimicrobiana en la composición de resina antimicrobiana varía preferiblemente de 0,1 a 3% en masa desde el punto de vista de la prevención de cualquier cambio de color de la resina.

- 30 La anterior zeolita antimicrobiana y composición de resina antimicrobiana de la presente invención se pueden usar en una diversidad de campos.

35 Por ejemplo, en el campo de los sistemas acuosos, pueden ser utilizadas como agentes bactericidas y/o alguicidas que se usan, por ejemplo, en purificadores de agua, o aquellos para el agua de torres de enfriamiento y una variedad de aguas de refrigeración.

- 40 En el campo de las pinturas y barnices, pueden usarse para conferir las funciones bactericidas, fungicidas y/o alguicidas a la superficie de una capa recubierta, por ejemplo, incorporándolas directamente en una variedad de pinturas y barnices tales como las basadas en aceite, lacas, barnices, los de tipo de resina alquídica, tipo de resina amino alquídica, tipo de resina de vinilo, tipo de resina acrílica, tipo de resina epoxi, tipo de resina de uretano, tipo de resina emulsionada acuosa, recubrimientos en polvo, recubrimientos de caucho clorado, y tipo de resina fenólica, o aplicando la zeolita o la composición de resina sobre la superficie de una capa de recubrimiento.

- 45 En el campo de la construcción, es posible impartir las funciones bactericidas, fungicidas y/o alguicidas a la superficie de materiales de construcción tales como materiales para juntas, materiales de la pared y los azulejos mediante su incorporación en estos materiales de construcción o por la aplicación de la misma sobre la superficie de estos materiales de construcción.

- 50 En el campo de la industria de fabricación de papel o de la industria papelera, es posible conferir las funciones bactericidas y/o fungicidas a diversos materiales de papel, tales como toallitas húmedas, materiales de papel para embalaje, cartones ondulados, hojas de papel para untar y para mantener la frescura mediante la incorporación de la zeolita o la composición de resina en estos materiales de papel durante el proceso para la fabricación de los materiales de papel, o mediante su aplicación sobre la superficie de estos materiales de papel. Alternativamente, también es posible usar la zeolita o la composición de resina, en particular, como un agente de control de limo (un agente para inhibir la generación de cualquier limo).

- 55

La zeolita antimicrobiana de la presente invención se puede aplicar a todos los campos que requieren la inhibición y/o la prevención de la generación y el crecimiento de varios microorganismos, tales como una variedad de bacterias normales o comunes, hongos, levaduras y algas, y/o la extinción de los mismos, además de los campos antes mencionados.

5 Ejemplos.

La presente invención se describirá con más detalle haciendo referencia a los siguientes Ejemplos.

Ejemplo (Preparación de zeolita antimicrobiana).

En este ejemplo, se utilizaron los tres tipos de materiales de zeolita que siguen: Zeolita A ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,9 \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, x es de 0 a 14, que tiene un tamaño medio de partícula de $1,5 \mu\text{m}$); Zeolita X ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, siendo x de 0 a 12, que tiene un tamaño medio de partículas de $2,5 \mu\text{m}$); y Zeolita Y ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ siendo x de 0 a 11, que tiene un tamaño medio de partículas de $0,7 \mu\text{m}$). Además, como sales para proporcionar los iones respectivos para el intercambio iónico de estos materiales de zeolita, se utilizaron los tres tipos de sales siguientes: nitrato de plata, nitrato de zinc, y nitrato de amonio.

Al término de las operaciones de intercambio iónico, cada material de zeolita se lavó con agua y después se formó una sal de zinc escasamente soluble dentro de los poros finos de cada material de zeolita usando las siguientes tres clases de compuestos: peróxido de hidrógeno (en forma de solución acuosa), oxalato de amonio y citrato de amonio para formar así las muestras (números 1 a 5) de los productos de zeolita antimicrobiana de acuerdo con la presente invención. Separadamente, se repitieron los mismos procedimientos usados anteriormente para preparar la muestra nº 1, excepto que se omitió el tratamiento con peróxido de hidrógeno (en forma de solución acuosa) para dar así una muestra comparativa nº 6 que estaba libre de cualquier sal de zinc escasamente soluble.

La Tabla 1 siguiente muestra los tipos de materiales de zeolita, los tipos y concentraciones de sales contenidas en la solución acuosa mixta, y los tipos y concentraciones de sales incluidas en la solución acuosa de los compuestos para formar la sal de zinc escasamente soluble, que se utilizaron en la preparación de las respectivas muestras.

Cada muestra (1 kg del polvo de la misma obtenido mediante el secado de la muestra calentándola a $110 \text{ }^\circ\text{C}$) se dispersó en agua para dar 1,3 L de una suspensión, seguido por la desgasificación de la suspensión con agitación y la adición de una cantidad apropiada de una solución acuosa 0,5 N de ácido nítrico y una cantidad adicional de agua a la suspensión para controlar de esta forma el valor del pH de la misma en un nivel que está en el intervalo de 5 a 7 y para dar así una suspensión que tiene un volumen total de 1,8 L. Entonces se añadieron 3 L de una solución acuosa mixta que contiene las sales deseadas en las concentraciones deseadas para dar así una suspensión que tiene un volumen total de 4,8 L, con el fin del intercambio iónico de la zeolita de la muestra, la suspensión resultante se mantuvo a una temperatura en el intervalo de $40 \text{ a } 60 \text{ }^\circ\text{C}$ y la suspensión se mantuvo en su estado de equilibrio a lo largo de 16 horas con agitación. Al terminar el tratamiento de intercambio iónico, la fase de zeolita se filtró y la fase de zeolita recuperada se lavó con agua caliente o agua mantenida a temperatura ambiente hasta que el exceso de iones de plata y de iones de zinc se eliminó por completo de la fase de zeolita. Subsiguientemente, se mezcló con la fase de la zeolita un litro de una solución acuosa de un compuesto para formar una sal de zinc escasamente soluble, la suspensión resultante se mantuvo a una temperatura en el intervalo de $40 \text{ a } 60 \text{ }^\circ\text{C}$ y la suspensión se mantuvo en su estado de equilibrio a lo largo de 16 horas con agitación. Después de finalizar la reacción y el intercambio, la fase de zeolita se filtró y la fase de zeolita recuperada se lavó con agua caliente o agua mantenida a temperatura ambiente hasta que el compuesto en exceso se eliminó completamente de la fase de zeolita. Entonces, la muestra se secó por calentamiento a $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

El contenido de iones de metal de cada producto de zeolita resultante se determinó mediante el análisis de rayos X fluorescente, mientras que el contenido de ión amonio de los mismos se determinó por espectrofotometría de absorción utilizando indofenol.

Tabla 1

Muestra nº	Tipo de zeolita	Contenido de zeolita (%)			Rendimiento (g)
		NH ₄	Ag	Zn	
1	A	0,8	2,5	5,2	940
2	A	1,2	1,0	14,1	950
3	A	4,2	1,0	8,2	940
4	X	0,5	5,0	3,1	940
5	Y	1,0	5,9	0,8	940
6	A	0,8	2,5	5,3	940

45

Tabla 1 (continuación)

Muestra n°	Comp. de sol. ac. mixta (M/L)			pH	Comp. de sol. ac. para formar la sal de Zn escasamente soluble	
	NH ₄ NO ₃	AgNO ₃	Zn(NO ₃) ₂		Compuesto	Conc. (M/L)
1	1,0	0,07	0,6	7,4	Peróxido de hidrógeno ac.	1,0
2	2,0	0,03	2,0	7,3	Oxalato de amonio	1,4
3	3,5	0,03	1,0	7,2	Citrato de amonio	1,0
4	1,2	0,15	0,3	7,2	Peróxido de hidrógeno ac.	1,0
5	3,1	0,15	0,1	7,4	Peróxido de hidrógeno ac.	1,0
6	1,0	0,07	0,6	7,1	Ninguno	--

Ejemplo de ensayo 1 (Ensayo para examinar la actividad antifúngica).

- 5 La actividad antimicrobiana de los productos antimicrobianos de zeolita obtenidos en los Ejemplos y en el Ejemplo Comparativo fue determinada sobre la base del valor de la MIC contra los hongos. Los resultados así obtenidos se resumen en la Tabla 2 que sigue.

Tabla 2

Muestra No.	Aspergillus niger NBRC6341	Hongos pertenecientes al género Penicillium NBRC6352	Chaetomium NBRC6347
1	500	500	500
2	500	500	500
3	250	500	250
4	500	500	500
5	500	500	500
6	500	500	500

- 10 Los datos presentados en la Tabla 2 indican claramente que todas las correspondientes muestras de zeolita antimicrobiana muestran una actividad antifúngica excelente y las actividades antifúngicas de las mismas son casi idénticas entre sí.

Ejemplo de ensayo 2 (Ensayo para examinar la actividad antibacteriana).

- 15 Los productos de zeolita antimicrobiana obtenidos en los Ejemplos y en el Ejemplo Comparativo se secaron por calentamiento, cada uno de los productos de zeolita se incorporó después a una resina por medio de un amasado en una cantidad de 1% en masa y la resina resultante que contiene la zeolita fue moldeada por inyección en cada muestra correspondiente de la composición de resina antimicrobiana. Cada muestra resultante se observó en relación con la actividad antimicrobiana con respecto al material antimicrobiano procesado de acuerdo con el documento JIS Z2801. En esta prueba, se utilizaron Escherichia coli y Staphylococcus aureus como especie bacteriana para el examen de la actividad antimicrobiana. La Tabla 3 que sigue muestra los tipos de resinas usadas para formar objetos moldeados y los resultados obtenidos en el ensayo de actividad antimicrobiana.

Ejemplo de ensayo 3 (Ensayo para el examen del cambio de color).

- 25 Los productos de zeolita antimicrobiana obtenidos en los Ejemplos y en el Ejemplo Comparativo se secaron por calentamiento, cada uno de los productos de zeolita se incorporó entonces a una resina por medio de un amasado en una cantidad de 1% en masa y la resina resultante que contiene la zeolita fue moldeada por inyección formando cada muestra correspondiente de la composición de resina antimicrobiana. Cada muestra resultante fue inspeccionada en relación con cualquier posible cambio de color observado después de la irradiación de la misma con los rayos luminosos emitidos desde una luz negra de 100 W durante 100 horas y el cambio de color se expresó en términos de la diferencia de color ΔE entre los valores de color respectivos en el sistema colorimétrico L* - a* - b* observado antes y después del tratamiento con la irradiación luminosa. A este respecto, se determinó cada valor del color para cada muestra puesta en papel Kent blanco usando un medidor colorimétrico de diferencia de color disponible de Minolta Camera Co., Ltd. La Tabla 3 que sigue muestra igualmente los tipos de resinas usadas para formar objetos moldeados y los resultados obtenidos en el ensayo de cambio de color.

Tabla 3

Muestra nº	Tipo de resina usada	Resultados de la Prueba de Actividad Antimicrobiana (valores de actividad antimicrobiana)		Ensayo del cambio color (diferencia de color ΔE)
		Escherichia coli	Staphylococcus aureus	
1	PE, NUC8009	4,0	3,6	0,04
2	PP, J707WT	4,3	3,4	0,04
3	ABS, Styrac 220	4,1	3,8	0,02
4	PE, NUC8009	4,5	3,8	0,06
5	PE, NUC8009	4,0	3,7	0,03
6	PE, NUC8009	3,4	3,2	6,28

PE: NUC8009 (nombre comercial de un polietileno producido por Nippon Unicar Co., Ltd.).
 PP: J707WT (nombre comercial de un polipropileno producido por el Grand Polymer K. K.).
 ABS: Styrac 220 (El nombre comercial de un producto de ABS disponible de Asahi Chemical Industry Co., Ltd.).

- 5 Los resultados presentados en la Tabla 3 indican claramente que no se observa cambio de color alguno en el objeto moldeado (Muestra nº 1 a 5) de cada composición de resina antimicrobiana que comprende la zeolita antimicrobiana de la presente invención, que se prepara mediante la formación de sal de zinc escasamente soluble dentro de los poros finos de la zeolita usando una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, oxalato de amonio o citrato de amonio.
- 10 En cambio, la muestra comparativa nº 6 que no comprende sal de zinc escasamente soluble posee una actividad antimicrobiana casi comparable a los valores observados para las muestras nº 1 a 5, pero se observa distinto cambio de color para la muestra comparativa.

REIVINDICACIONES

- 1^a. Zeolita antimicrobiana que comprende zeolita en la que una sal de zinc escasamente soluble que tiene una solubilidad en agua de 5% en peso, o menos, a 20°C, se forma dentro de los poros finos presentes en la misma.
- 5 2^a. La zeolita antimicrobiana según la reivindicación 1^a, en la que la sal de zinc escasamente soluble formada dentro de los poros finos es óxido de zinc, oxalato de zinc o citrato de zinc.
- 3^a. Una composición antimicrobiana que comprende la zeolita antimicrobiana según la reivindicación 1^a o 2^a en una cantidad que se encuentra en el intervalo de 0,05 a 80% en masa.
- 4^a. La composición antimicrobiana según la reivindicación 3^a, en donde es una composición de resina antimicrobiana.
- 10 5^a. Una composición de resina antimicrobiana que comprende una resina y una zeolita antimicrobiana según cualquiera de las reivindicaciones 1^a o 2^a.
- 6^a. La composición de resina antimicrobiana según la reivindicación 5^a, en donde dicha resina se elige entre el grupo que consiste en resinas termoplásticas y termoendurecibles tales como polietilenos, polipropilenos, resinas de cloruro de vinilo, resinas ABS, poliésteres, poli(cloruros de vinilideno), poliamidas, poliestirenos, poliacetales, poli(alcoholes vinílicos), policarbonatos, resinas acrílicas, poliuretanos, resinas fenólicas, resinas de urea, resinas de melamina, resinas epoxi, plásticos fluorados, rayones, rayones de cupramonio, resinas de acetato, varios tipos de elastómeros y materiales de caucho de origen natural y sintético.
- 15 7^a. La composición de resina antimicrobiana según la reivindicación 5^a o 6^a, en donde dicha zeolita está presente con un contenido de 0,1 a 3% en masa.
- 20 8^a. Un procedimiento para la preparación de una composición de resina antimicrobiana según cualquiera de las reivindicaciones 5^a a 7^a mediante la incorporación de la zeolita antimicrobiana en la resina.
- 9^a. Un procedimiento para la preparación de una composición de resina antimicrobiana según cualquiera de las reivindicaciones 5^a a 7^a mediante el recubrimiento de la superficie de una película de resina con la zeolita antimicrobiana.
- 25 10^a. El uso de una zeolita antimicrobiana según la reivindicación 1^a o 2^a, para la prevención de un cambio de color de una composición de resina antimicrobiana.