

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 518**

51 Int. Cl.:

**C01G 5/00** (2006.01)

**A01N 59/16** (2006.01)

**C01B 33/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.09.2010 PCT/SE2010/051007**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2011 WO11037523**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.09.2010 E 10819117 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018 EP 2480499**

54 Título: **Dispersiones coloidales biocidas de partículas de sílice con iones de plata adsorbidos en las mismas**

30 Prioridad:

**22.09.2009 SE 0901216**

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

**06.06.2018**

73 Titular/es:

**PREBONA AB (100.0%)  
Scheelevägen 15  
226-70 Lund, SE**

72 Inventor/es:

**OTTERSTEDT, JAN-ERIK**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 671 518 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

Dispersiones coloidales biocidas de partículas de sílice con iones de plata adsorbidos en las mismas

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a nanocompuestos coloidales de plata. En particular, se refiere a materiales tales que consisten en nanopartículas, por ejemplo coloides, que tienen un tamaño bien controlado y un alto grado de dispersión de plata. También se refiere a procedimientos para elaborar estos materiales y usarlos en diferentes aplicaciones en las que se desee un efecto biocida.

**Antecedentes y técnica anterior**

10 La nanotecnología es la ciencia y el negocio de la manipulación de la materia a escala atómica. Materiales producidos con la ayuda de diversos tipos de nanotecnologías están empezando a ser usados en muchas áreas de la vida cotidiana tales como cosméticos, telas para vestir, equipo deportivo, pinturas, envasado, alimentos, etc., y se han usado durante algún tiempo, por ejemplo, como catalizadores en muchos procedimientos industriales importantes. En el futuro, sin duda se verá mucha más aplicación de los nanomateriales en general y de nanomateriales que implican metales nobles en particular.

15 El oro coloidal se ha usado satisfactoriamente como una terapia para la artritis reumatoide. Un experimento *in vitro* ha mostrado que la combinación de radiación de microondas y oro coloidal puede destruir las fibrillas y la placa de amiloide  $\beta$  que se relacionan con la enfermedad de Alzheimer. Las nanopartículas de oro están siendo investigadas como portadores para fármacos tales como Paclitaxel. En la investigación del cáncer, el oro coloidal se puede usar para dirigirse a los tumores y proporcionar detección usando SERS, espectroscopía Raman potenciada  
20 superficialmente, *in vivo*.

Los electrodomésticos Samsung, tales como neveras y aires acondicionados, incorporan un nanorevestimiento de plata en sus superficies internas que proporciona un efecto antibacteriano y antifúngico global. A medida que el aire circula, las superficies revestidas entran en contacto con los iones plata que pueden resistir cualquier bacteria transportada por el aire, lo que a su vez suprime la respiración de las bacterias, afecta adversamente al metabolismo celular de las bacterias e inhibe el crecimiento celular. Samsung mantiene que la nanotecnología de plata esteriliza más de 650 tipos de bacterias y una "lavadora Samsung WM1245A libera más de 400 mil millones de iones plata que penetran profundamente en tejidos de cualquier tipo y crean un revestimiento de protección esterilizante para un máximo de 99,99% de desinfección y un efecto antibacteriano añadido de hasta 30 días después del lavado".

30 Existe un esfuerzo para incorporar nanopartículas de plata, que tengan un efecto antimicrobiano que dure más que la plata iónica, en una amplia gama de dispositivos médicos, incluyendo, pero no limitados a, cemento óseo, instrumentos quirúrgicos, mascarillas quirúrgicas, vendajes para heridas.

El documento WO 2008/079149 A1 describe una formulación antimicrobiana para aplicaciones dentales que incluye plata coloidal, de entre aproximadamente 0,01 y 2%, y cobre coloidal, de entre aproximadamente 0,05 y 10%.

35 El documento WO 2008/ 147395 A2 reivindica un sólido o un caucho espumado, un caucho sintético o neopreno, u otro compuesto polimérico adecuado que contiene nanopartículas de al menos un metal o compuesto metálico que comprende plata, oro, paladio, platino y cobre.

El documento WO 2008/024422 A2 divulga la incorporación de plata coloidal en composiciones para el uso en la descontaminación parcial o total de superficies que se han contaminado con agentes bélicos químicos o biológicos así como métodos para tratar infecciones virales, infecciones bacterianas, infecciones fúngicas y tejido canceroso.

40 El documento WO 2008/033206 A1 se dirige a composiciones desinfectantes, que son seguras para el ser humano, que son de calidad alimentaria o seguras alimentariamente que pueden contener plata coloidal.

El documento EP 2 018 839 A1 divulga composiciones conservantes con de 0,1 a 1 ppm de plata electrolítica para productos cosméticos.

45 El documento US 2009/0013825 A1 proporciona un método de preparación simple para nanopartículas de plata que tienen un tamaño bien controlado en una solución tensioactiva. El nanocoloide de plata se prepara mediante el siguiente procedimiento por etapas: (1) disolver cristal de nitrato de plata en agua destilada; (2) añadir un tensioactivo, LABS (alquil(lineal)-bencenosulfonato), a la solución y; (3) añadir un agente reductor a la solución. El agente reductor preferido es la hidracina.

50 El documento US 2007/0009672 A1 describe un método para la preparación de una solución de nanocompuesto, que comprende preparar una solución acuosa coloidal de sílice básica; proporcionar un aparato electrolítico al instalar un electrodo negativo que contiene aluminio y un electrodo positivo que contiene plata en la solución acuosa coloidal de sílice básica; y formar un nanocompuesto al aplicar un voltaje a los electrodos respectivos del aparato

electrolítico. Con esta configuración, la presente invención proporciona un método para fabricar una solución dispersada con un nanocompuesto, más particularmente un método para fabricar una solución de nanocompuesto que tiene excelente capacidad de almacenamiento y estabilidad térmica y que contiene plata que tiene una función antibacteriana.

5 El documento WO 2007/117087 A1 se dirige a proporcionar una membrana polimérica para el transporte facilitado de olefinas, que es capaz de separar mutuamente olefina y parafina usando nanopartículas metálicas, en particular, nanopartículas de plata, nanopartículas de oro o nanopartículas de cobre, como un portador para el transporte facilitado.

10 El documento WO 2008/024426 A2 proporciona artículos absorbentes higiénicos, tales como compresas, tampones y pañales desechables, que tienen actividad antimicrobiana, que pueden minimizar los olores provocados por los fluidos corporales. Los artículos de la invención incluyen un miembro absorbente tal como una porción absorbente alargada o almohadilla que contiene una cantidad antibacteriana de nanopartículas de plata sustancialmente inmovilizadas o partículas que contienen iones plata, preferiblemente encerradas en un gránulo de un portador soluble tal como dextrano, y similares, o un polímero superabsorbente insoluble en agua pero hinchable en agua.

15 El documento WO 2008/1100163 se refiere a un método para fabricar nanopartículas de plata, fibras y nanofibras celulósicas que contienen nanopartículas de plata, fibras y nanofibras que contienen nanopartículas de plata, al uso de nanopartículas de plata para la fabricación de fibras y nanofibras celulósicas y a un vendaje para heridas que contiene nanopartículas de plata.

20 En el documento WO 2008/ 147427 A2 A se divulga una composición incolora que comprende partículas de plata y agua. Las partículas tienen un interior de plata elemental y un exterior de óxido de plata iónico, en donde las partículas de plata están presentes en el agua a un nivel de aproximadamente 5-40 ppm. Una realización preferida de la invención es una composición de plata que comprende partículas de plata en donde más de 50% de las partículas tienen un tamaño de menos de 0,015 micrómetros y las partículas están suspendidas coloidalmente en agua. La composición manifiesta propiedades antivirales significativas y es eficaz contra el virus de la gripe aviar. Se describen métodos de uso de la composición.

25 El documento WO 2009/036714 A1 divulga una composición para el tratamiento de heridas, que contiene ácido hialurónico, urea y plata coloidal.

30 El documento EP 2 027 956 A1 se refiere a un método para producir un coloide de oro que incluye una etapa de nucleación de formación de partículas coloidales nucleares al añadir un primer agente reductor a una primera solución salina de oro; y una etapa de crecimiento para hacer crecer el coloide nuclear al añadir una segunda sal de oro y un segundo agente reductor a la solución de las partículas coloidales nucleares, caracterizado por que la etapa de crecimiento se realiza al menos una vez; se usa un citrato como el primer agente reductor y se usa un ascorbato como el segundo agente reductor; y la adición del ascorbato en la etapa de crecimiento se realiza simultáneamente con la adición de la segunda sal de oro.

35 El documento US 2005/084632 describe un método para neutralizar el olor mediante el uso de materiales de alta superficie específica modificados, materiales de alta superficie específica modificados que pueden comprender nanopartículas modificadas con metales.

40 La técnica anterior describe la preparación y el uso de formas coloidales de metales nobles, en particular plata coloidal, como biocidas en diversas aplicaciones. El tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula se describen a menudo como propiedades importantes de estas dispersiones coloidales aunque sus valores raramente se especifican. En alguna técnica anterior se indica que es deseable que al menos 50% de los tamaños de partícula tengan un tamaño de partícula menor de 15 nanómetros. Cuando se usan nanopartículas de metales nobles como biocidas, solo los átomos metálicos de la superficie de las partículas son capaces de entrar en contacto con e interactuar con microbios de diferentes tipos. Los átomos metálicos del interior de las partículas no tienen acceso al ambiente exterior de las partículas y por lo tanto no tienen actividad biocida. Las letras  $n_s$  y  $n_t$  indican el número de átomos superficiales y el número total de átomos, por ejemplo átomos de metales nobles, respectivamente. La relación  $n_s/n_t$  se denomina el grado de dispersión del metal noble y es una propiedad muy importante de los metales nobles en las aplicaciones, por ejemplo muchas aplicaciones catalíticas o aplicaciones biocidas, en las que su comportamiento depende del número de átomos que exponen a su ambiente. El grado de dispersión disminuye rápidamente con el tamaño de partícula. En el caso, por ejemplo, de nanopartículas de plata, el grado de dispersión disminuye así de aproximadamente 85% a aproximadamente 30% cuando el tamaño de partícula crece de 1 nanómetro a 5 nanómetros. El grado de dispersión de partículas de 15 nanómetros es menor de 10%, indicando que más de 90% de los residuos metálicos se inactivan en el interior de las partículas.

55 La técnica anterior también describe el uso de iones de metales nobles como biocidas. Se podría decir que los iones de, por ejemplo, sales de plata en soluciones acuosas están perfectamente dispersados; en estas soluciones el grado de dispersión de los metales nobles es 100% según están, pero también se pueden retirar, por ejemplo por lixiviación, de lugares en los que su función biocida es necesaria y acabar en lugares en los que su función biocida no se desea.

**Compendio de la invención**

5 Se sabe bien que la plata tiene propiedades biocidas pero existe una necesidad de una nueva forma de plata que combine una alta actividad biocida con la excelente falta de lixiviación de las nanopartículas y la perfecta dispersión de los iones. Esto significa que se puede conseguir un efecto dado con mucha menos plata en la forma del material de la presente invención que con plata en dispersiones coloidales convencionales.

10 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar formas de plata que sean de naturaleza coloidal, es decir, consisten en una partícula nanodimensionada, y sin embargo presentan una dispersión virtualmente perfecta de la especie metálica. En la invención, iones plata son adsorbidos sobre la superficie de las partículas de dispersiones coloidales de sílice, en donde las partículas de sílice tienen un tamaño de partícula de 3 nm a 100 nm y la superficie de las partículas portadoras de sílice contiene centros de aluminosilicato.

15 Otro aspecto de la presente invención es que se pueden conseguir colides con concentraciones de plata significativamente superiores de lo que es posible en dispersiones coloidales convencionales de plata. Un aspecto adicional de la invención es que el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula se ajustan para cumplir especificaciones restringidas. Otro aspecto de la presente invención es que las concentraciones relativamente altas de plata que se pueden obtener facilitan las formulaciones de muchos productos, por ejemplo pinturas y selladores, que contienen materiales de la presente invención.

Otro aspecto es que el procedimiento para elaborar materiales de la presente invención es simple, robusto y económico.

20 Se sabe bien que si el pH de una solución de sal de plata se eleva hasta por encima de 8 o 9, se precipita óxido de plata,  $Ag_2O$ . Por lo tanto, es sorprendente que pueda existir plata en concentraciones relativamente altas, por ejemplo de 1.000 a 2.000 ppm de plata, en los materiales de esta invención, muchos de los cuales tienen un pH mayor de 9, sin precipitación.

25 Por otra parte, se sabe bien que si se añaden cloruros solubles, por ejemplo en la forma de una solución de cloruro sódico, a una solución de nitrato de plata, se formará inmediatamente un precipitado blanco de cloruro de plata. Si, por otra parte, se añade una solución de cloruro sódico bajo condiciones similares a un material de la presente invención, no se formará precipitación.

**Breve descripción de las figuras**

La Figura 1 muestra tres rebanadas de pan después de 3 días en atmósfera caliente y húmeda; y

la Figura 2 muestra el efecto de la invención sobre tejas cubiertas con musgo verde.

**30 Descripción detallada de la invención**

Sílice

35 Una fuente conveniente de las partículas de sílice de la presente invención son los soles de sílice comerciales. Estos soles son dispersiones acuosas de partículas de sílice y las partículas son esferas uniformes de sílice, que no tienen superficie específica interna o cristalinidad detectable. Habitualmente, están dispersadas en un medio alcalino, que reacciona con la superficie de la sílice para producir una carga negativa. Debido a la carga negativa, las partículas se repelen entre sí dando como resultado un producto estable.

40 En algunos productos comerciales, la superficie de la partícula se modifica con iones aluminosilicato a fin de proporcionar a la superficie un carga negativa fija independiente del pH que hará a los productos más estables a la gelificación que los soles a partir de los que se preparaban. Los átomos de aluminio trivalentes se han sustituido por parte de los átomos de silicio tetravalentes en la superficie de las partículas, creando una carga negativa fija que es independiente del pH. La cobertura superficial de Al es mucho menor que la correspondiente a una monocapa de Langmuir.

45 También existen soles de sílice comerciales en los que las partículas tienen una carga positiva y están dispersadas en una solución ácida. La carga superficial negativa se ha invertido mediante la adsorción de iones aluminio octaédricos tales como los presentes en cloruro de aluminio básico. El contenido de sólidos depende del tamaño de partícula y varía de menos de 10% en peso de sílice para las partículas más pequeñas, 3 nm, a aproximadamente 50% en peso de sílice para las partículas más grandes, > 20 nm. La superficie de las partículas en soles de sílice acuosos está cubierta con grupos hidroxilo superficiales, grupos silanol. El tamaño de partícula de los soles de sílice usados como portador de la presente invención está típicamente en el intervalo de 3-100, preferiblemente, 4-100 50 nm, más preferiblemente 5-25 nm, aún más preferiblemente 6-15 nm y lo más preferiblemente 7-10 nm, correspondiente a una superficie específica (p. ej. mediante valoración de SEARS o BET) de típicamente 20-750  $m^2/g$ , preferiblemente 30 - 750  $m^2/g$ , más preferiblemente a 100 - 500  $m^2/g$ , aún más preferiblemente a 200 - 400  $m^2/g$  y lo más preferiblemente 250 - 370  $m^2/g$ .

La estabilización de soles de sílice comerciales se efectúa al ajustar el pH del sol hasta entre 8,0 y 10,0 mediante la adición de un álcali, habitualmente una solución de hidróxido sódico. Los soles también contienen pequeñas cantidades de otros electrolitos tales como cloruro sódico y sulfato sódico.

5 La estabilidad de los soles de sílice muy concentrados es muy sensible a la presencia de electrolitos. La concentración de electrolito se puede reducir hasta un mínimo al usar resinas de intercambio iónico. Los soles de sílice usados para preparar los materiales de la presente invención son productos comerciales o soles de sílice comerciales modificados, por ejemplo al tratar los soles con solución de aluminato sódico a fin de crear centros de aluminosilicato sobre la superficie de la partícula para obtener un sol de sílice que sea estable en el intervalo de pH de 4 - 11, mediante métodos muy conocidos en el mercado. Las partículas de los soles de sílice usados para  
10 preparar los materiales de la presente invención soportan una carga aniónica y los soles son soles aniónicos.

#### Estabilidad

El término estable usado en la presente invención significa que el producto debe ser estable a la gelificación, implicando que la viscosidad relativa no se debe incrementar más de 100% (p. ej. de 5 a 10 mPas) bajo un período de aproximadamente dos meses. El término también significa estabilidad a la precipitación; esto es, no hay una precipitación sustancial del contenido de sólidos, principalmente especies de plata, caracterizado por que no más de 20% del material sólido haya precipitado y se haya sedimentado como un lodo en el fondo, si está almacenado apropiadamente (es decir, sin luz y condiciones de almacenamiento por lo demás correctas), durante un período de dos meses.  
15

#### Procedimientos y métodos

20 Los nanomateriales compuestos según la presente invención se preparan mediante un procedimiento como el indicado en la reivindicación 10 o la reivindicación 11.

Los reaccionantes y los productos usados en las diversas preparaciones y métodos entran en el dominio de los coloides y la química de los coloides y se debe tener el debido cuidado con relación a la concentración de reaccionantes y productos, el mantenimiento de una alta carga eléctrica sobre las partículas coloidales, el uso de agua de buena calidad, preferiblemente agua desionizada, la observación de la velocidad de adición apropiada y el orden de adición de los componentes, el trabajo a intervalos de temperatura conservativos pero realistas y el suministro de suficiente agitación y remoción a fin de mantener la estabilidad a la gelificación o la agregación de reaccionantes y productos.  
25

30 Las concentraciones de sílice coloidal usadas en las diversas preparaciones de la presente invención varían de uno % en peso de SiO<sub>2</sub> o menos hasta soles comerciales no diluidos que podrían contener 30% en peso de SiO<sub>2</sub> o más.

Para preparar los materiales de la presente invención, se hace uso de nitrato de plata. La concentración de las soluciones de sal de plata usadas en las diversas preparaciones está preferiblemente en el intervalo de 0,01 M - 1,0 M, más preferiblemente 0,03 M - 0,5 M, lo más preferiblemente aproximadamente 0,05 - 0,4 M. La mayoría de las veces se han usado soluciones 0,1 molar pero también se han usado concentraciones superiores, por ejemplo AgNO<sub>3</sub> 1 molar y AgNO<sub>3</sub> 0,5 molar, o una concentración inferior.  
35

La carga de iones metálicos en solución, habitualmente soluciones acuosas, normalmente es positiva. Este es el caso para la plata, que, habitualmente, pero no siempre, forma cationes monovalentes en soluciones acuosas.

40 A fin de alcanzar una fuerte adsorción de los iones metálicos sobre la superficie de las partículas portadoras nanodimensionadas, la carga eléctrica de las últimas debe ser alta pero de carga opuesta a la de los iones metálicos.

La carga sobre las partículas en sílice coloidal o las partículas de sílice en un ambiente acuoso se incrementa exponencialmente con el pH y es casi 0,5 unidades de carga negativa por nm<sup>2</sup> de superficie de partícula a un pH de aproximadamente 10 y a concentraciones de electrolito muy bajas, 10<sup>-4</sup> normal. La sílice coloidal tiene un máximo de estabilidad local en el punto de carga cero, que se produce a aproximadamente pH 2,0. La estabilidad de un sol de sílice disminuye en primer lugar con el pH y alcanza un mínimo alrededor de pH 6, después de lo cual el sol entra en una región de alta estabilidad entre pH 8 y pH 10,5.  
45

La carga superficial de sílice, y también de otros muchos óxidos metálicos, se puede alterar al modificar la superficie de diferentes modos. Cuando la superficie de las partículas de soles de sílice se modifica con iones aluminosilicato, la superficie tendrá una carga negativa fija independiente del pH que hará al sol más estable a la gelificación por la presencia de electrolitos y a pH bajo, por ejemplo pH 4 - 5, que los soles a partir de los que se prepara.  
50

Un modo conveniente de introducir centros de aluminosilicato en la superficie de la sílice coloidal es usar una resina catiónica de ácido débil para retirar iones sodio del sistema de sol de sílice - aluminato sódico y así llevar a cabo la reacción de los iones aluminato con la superficie de la sílice. En este sistema, el pH habitualmente no estará por debajo de pH 5 aunque se use un exceso de resina de intercambio de ácido débil.

Una cantidad calculada de solución de aluminato sódico para dar el número deseado de centros de aluminosilicato por  $\text{nm}^2$  de superficie de las partículas se añade simplemente a la suspensión de sílice coloidal y resina.

5 La creación de centros de aluminosilicato sobre la superficie de la sílice está bien descrita en la bibliografía, (p. ej. en Iler, *The Chemistry of Silica*, 1979, pp. 407-409). Estas descripciones también indican que es difícil introducir mucho más de aproximadamente 2 centros de aluminosilicato por  $\text{nm}^2$  de superficie de sílice, por ejemplo.

La concentración de centros de aluminosilicato sobre la superficie de las partículas finales que constituyen los materiales de esta invención está en el intervalo de aproximadamente 0,30 - 2,0 centros por  $\text{nm}^2$ , más preferiblemente 0,50 - 1,50, aún más preferiblemente, 0,70 - 1,25.

10 Los centros de aluminosilicato soportan una carga negativa, que se debe neutralizar mediante iones conjugados, lo más a menudo iones  $\text{Na}^+$ . La modificación de la superficie de sílice con aluminato sódico convierte la superficie en un intercambiador de cationes.

15 Aunque la adsorción de cationes metálicos sobre soles de sílice modificados con aluminosilicato se puede llevar a cabo a lo largo de un amplio intervalo de pH, es preferible llevar a cabo la adsorción en el intervalo de pH en el que los soles de sílice son más estables; esto es el intervalo alcalino, por ejemplo en el intervalo de pH de aproximadamente 8 a aproximadamente 10,5.

20 La velocidad a la que se puede añadir la solución de sal de plata al sol de sílice sin desestabilizar el sol depende de las condiciones que se usen en la preparación. La velocidad de adición puede ser rápida con la condición de que los incrementos de sal añadida se dispersen virtualmente instantáneamente en todo el sol y allí se adsorban rápidamente sobre las partículas de sílice. Realmente, es bastante sorprendente cuán robustos son los sistemas coloidales preparados mediante la tecnología de la presente invención. En muchas de las preparaciones a pequeña escala, realmente es posible inyectar solución de  $\text{AgNO}_3$  0,1 M en soles de sílice removidos magnéticamente en tiempos muy cortos, por ejemplo 10 - 15 segundos, sin desestabilizar los soles. Sin embargo, en la mayoría de las preparaciones de laboratorio a pequeña escala, por ejemplo preparaciones de soles que contienen aproximadamente 500 ppm de metal, se usaban tiempos de adición más largos de soluciones de sales de plata 0,1 molar, típicamente 2 - 3 minutos, a fin de estar en la zona segura en cuanto a tener una buena estabilidad a la gelificación o la agregación. Los soles con contenidos de plata superiores pueden requerir tiempos de adición más largos. Así, un sol que contenga 1.500 ppm de plata puede requerir un tiempo de adición de soluciones de plata 0,1 molar de aproximadamente 12 minutos. Se aplicarán escalas de tiempo similares a preparaciones a mayor escala con tal de que la agitación o remoción sea tan eficaz como en las preparaciones a pequeña escala.

30 Un sol de una concentración dada de plata se puede preparar de diferentes modos. En un método, una cierta cantidad de solución de nitrato de plata se añade a un sol de sílice con valores especificados de tamaño de partícula y concentración de sílice. En otro método, se añade la misma cantidad de solución de nitrato de plata a un sol del mismo tamaño de partícula pero concentración de sílice superior, por ejemplo cuatro veces superior. La concentración global de plata es la misma en los dos soles pero la concentración de plata sobre la superficie de las partículas del primer sol es superior - cuatro veces superior - que la del último sol. Así, se puede obtener un material de la presente invención con una concentración global de plata dada y un tamaño de partícula dado al combinar una alta concentración de partículas, esto es una alta concentración de sílice, con una baja concentración de plata sobre las superficies de las partículas o al combinar una alta concentración superficial de plata con una baja concentración de sílice.

40 Las concentraciones de sílice de los soles (producto) de la presente invención varían de menos de 0,1% de  $\text{SiO}_2$  a 50% de  $\text{SiO}_2$ , preferiblemente 0,5 - 30% de  $\text{SiO}_2$  o más preferiblemente 1 - 25% de  $\text{SiO}_2$  y lo más preferiblemente 2-10% en peso de  $\text{SiO}_2$ , mientras que la parte restante (sumando 100%) comprende, p. ej., iones (especies de) plata y agua.

45 La concentración de iones (especies de) plata sobre la superficie de las partículas finales que constituyen los materiales de esta invención está en el intervalo de aproximadamente 0,0005 (0,005) a más de 5 iones (especies de) plata por  $\text{nm}^2$ , preferiblemente 0,20 - 2,0, más preferiblemente 0,50-1,50, y aún más preferiblemente 0,70 - 1,25 iones (especies) por  $\text{nm}^2$ . Típicamente, se adsorbe un ion (especie de) plata sobre un centro de Al-Si cargado pero no todos los centros de Al-Si pueden tener especies de plata adsorbidas sobre ellos. La relación en número entre iones (especies de) plata y centros de Al-Si puede variar dentro de 0,01 - 1,0, pero está preferiblemente entre 0,05 - 0,8.

50 La invención se entenderá mejor pero no se limita mediante referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos.

### Ejemplos

55 En los ejemplos 1 a 31 (dados en la Tabla 1 posterior), las cantidades indicadas de soluciones de nitrato de plata 0,1 M se añadieron a 50 g de soles de sílice removidos magnéticamente en los momentos también indicados en la tabla. En los ejemplos 32 - 35, se elaboraron mayores cantidades de sol. En el ejemplo 31, por ejemplo, se usaron 1.000 gramos de sol de partida. Las columnas 2 a 4 dan el tamaño de partícula, la concentración de  $\text{SiO}_2$  en el sol inicial y

## ES 2 671 518 T3

el número de centros de aluminosilicato por nm<sup>2</sup> de superficie de partículas, respectivamente. Las columnas 5 y 10 muestran el pH del sol antes y después de la adición de solución de sal de plata. En los 30 primeros ejemplos, salvo el ejemplo 19, la solución de nitrato de plata se añadió usando una pipeta de plástico. En el ejemplo 19 y los ejemplos 32 - 35, la solución de nitrato de plata se añadió usando una bomba Watson.

### 5 Ejemplos de patente

Ejemplo	Tamaño de partícula, nm	Concentr. sílice %	Centros de aluminosilicato por nm <sup>2</sup>	pH del sol de partida	Cantidad de solución de AgNO <sub>3</sub> 0,1 m, g	Tiempo de adición, minutos	Concentr. de metal en sol, ppm	pH del sol compuesto
1*	12	5	0	9,88	2,55	2,5	500	9,61
2*	12	10	0	9,85	5,10	5	1000	9,55
3*	12	15	0	9,85	7,60	8	1500	9,48
4*	12	30	0	9,90	2,51	2,5	500	9,82
5*	22	5	0	9,52	2,55	2,5	500	9,08
6*	22	10	0	9,50	5,10	5	1000	8,91
7*	22	15	0	9,45	7,60	8	1500	8,82
8	3	7	0,6	9,35	2,51	2,5	500	9,04
9	5	1	0,7	9,72	2,55	2,5	500	8,56
10	5	3	0,7	9,76	5,10	5	1000	8,67
11	5	5	0,7	9,79	2,48	2,5	500	9,34
12	5	15	0,7	10,02	2,54	2,5	500	9-68
13	7	5	1,0	10,61	2,55	2,5	500	9,77
14	7	10	1,0	10,12	2,55	2,5	500	9,76
15	7	15	1,0	10,02	2,54	2,5	500	9,68
16	7	10	1,0	10,61	5,10	5	1000	9,53
17	7	15	1,0	10,61	7,60	8	1500	9,34
18	12	15	1,6	11,35	15,2	12	2518	9,58
19	12	27,1	1,6	11,16	30,0	200	4080	9,59
20	12	10	1,6	10,81	5,10	0,1	1000	10,18
21	12	27,1	1,6	10,77	0,51	1	100	10,77

## ES 2 671 518 T3

Ejemplo	Tamaño de partícula, nm	Concentr. sílice %	Centros de aluminosilicato por nm <sup>2</sup>	pH del sol de partida	Cantidad de solución de AgNO <sub>3</sub> 0,1 m, g	Tiempo de adición, minutos	Concentr. de metal en sol, ppm	pH del sol compuesto
22	12	27,1	1,6	10,77	2,55	2,5	500	10,70
23	12	27,1	1,6	10,77	5,10	5	1000	10,64
24	22	5	0,7	9,22	2,55	2,5	500	8,81
25	22	10	0,7	9,43	5,10	2,5	1000	8,69
26	22	15	0,7	9,50	7,60	2,5	1500	8,65
27	22	5	1,5	10,61	2,55	2,5	500	9,97
28	22	10	1,5	10,61	5,10	5	1000	9,75
29	100	20	1,5	11,12	2,55	2,5	500	9,67
30	100	25	1,5	11,12	5,10	5	1000	9,52
31	5	4	0,7	9,80	5,56	3	1200	8,52
32	12	10	0,8	10,32	50,00	50	500	9,76
33	5	3	0,7	9,76	50,0	52	1000	8,65
34	12	3	1,6	10,87	15,3	20	1434	8,21
35	12	3	1,6	10,87	52,8	113	1616	8,61

\* No según la invención

Los ejemplos 36 y 37 muestran que se pueden usar soluciones de nitrato de plata con altas concentraciones de plata para preparar los materiales de esta invención.

### 5 Ejemplo 36

Se añadieron con una pipeta de plástico 6,0 g de solución de AgNO<sub>3</sub> 0,5 m a 50 g de sol de sílice de 12 nm con un grado de aluminización de 1,6 Al por nm<sup>2</sup> de superficie de partículas y que contiene 15% en peso de SiO<sub>2</sub> en 7 minutos y con remoción magnética. El contenido de Ag del sol de sílice revestido con plata era 5.785 ppm.

### Ejemplo 37

- 10 Se añadieron con una pipeta de plástico 0,7 g de solución de AgNO<sub>3</sub> 1,0 m a 50 g de sol de sílice de 5 nm con un grado de aluminización de 0,7 Al por nm<sup>2</sup> de superficie de partículas y que contiene 5% en peso de SiO<sub>2</sub> en 4 minutos y con remoción magnética. El contenido de Ag del sol de sílice revestido con plata era 1.500 ppm.

El siguiente ejemplo describe la modificación de la superficie de partículas de sílice al tratar soles de sílice con soluciones de aluminato sódico.

Ejemplo 38

El pH de un sol de 22 nm que contenía 20% de SiO<sub>2</sub> se ajustó hasta 8,5 con una resina de intercambio catiónico de ácido fuerte en forma hidrogenada. Una cantidad de 2.500 gramos de este sol se puso en un vaso de precipitados y se añadieron gota a gota 9,12 g de solución de aluminato sódico (preparada al diluir 2,914 g NaAlO<sub>2</sub> en 6,205 g de agua desionizada) al vórtice del sol de sílice violentamente removido a lo largo de un período de aproximadamente 25 minutos. El sol resultante tenía un pH de 9,5. Suponiendo que todo el aluminio añadido formara centros de aluminosilicato, habría 0,3 de estos centros por nm<sup>2</sup> de superficie de sílice. El procedimiento se puede repetir y el número de iones aluminosilicato por nm<sup>2</sup> se puede incrementar hasta aproximadamente 2 por etapas preferiblemente de 0,3 centros por repetición.

- 5
- 10 Los dos ejemplos siguientes muestran las propiedades únicas de los metales de los nanocompuestos metálicos coloidales de la presente invención.

Ejemplo 39

El sol del ejemplo 26 se diluyó hasta 100 ppm de Ag. La solución de AgNO<sub>3</sub> 0,1 m se diluyó hasta 100 ppm de Ag.

- 15 Se añadieron a cada una de las soluciones 5 gotas de solución de NaCl 0,1 m. Un precipitado blanquecino se formaba inmediatamente en la solución de AgNO<sub>3</sub> pero el sol no estaba afectado por la adición de NaCl.

Ejemplo 40

El sol del ejemplo 32 parece una solución acuosa transparente con un tinte ligeramente oscuro. El contenido de plata es 1.000 ppm y el pH es 8,65. Por comparación, cuando se añadía nitrato de plata a agua de pH 8,65 para dar una solución que también contenía 1.000 ppm de plata, se formaba inmediatamente un precipitado.

- 20 Los dos ejemplos siguientes muestran el efecto biocida de los productos de la presente invención.

Ejemplo 41

Se usaron en este ejemplo el sol del ejemplo 28 y solución de AgNO<sub>3</sub> 0,1 m diluida hasta 1.000 ppm de Ag. Se usaron rebanadas de pan francés de un panadero local como sustratos para el crecimiento fúngico.

1. La rebanada de pan se pintó sobre todas las caras con el sol que contenía 1.000 ppm de Ag
- 25 2. La rebanada de pan se pintó sobre todas las caras con solución de AgNO<sub>3</sub> 0,1 m diluida hasta 1.000 ppm de Ag
3. La rebanada de pan no se trató.

Las rebanadas de pan sobre un plato se introdujeron en una bolsa de plástico, que a su vez se puso en un porche acristalado donde la temperatura variaba entre 20 y 35°C a lo largo del día.

- 30 La Figura 1 muestra las rebanadas de pan después de tres días en la atmósfera caliente y húmeda.

La rebanada de pan no tratada (rebanada 3) está intensamente manchada y la rebanada parece estar completamente invadida por hongos. El tratamiento con solución de AgNO<sub>3</sub> (rebanada 2) proporciona alguna protección, pero esta rebanada también parece estar invadida por hongos. Aunque los hongos se han asentado en unas pocas manchas sobre la superficie de la rebanada tratada con el sol de la presente invención (rebanada 1 en la Figura 1), esta muestra es relativamente resistente al ataque por hongos.

Ejemplo 42

El sol del ejemplo 20 se pintó sobre una teja cubierta con moho verde. Instantáneamente, con el primer contacto con el sol, el moho se volvía negro - véase la Figura 2.

Ejemplo 43

- 40 El sol del ejemplo 25 se mezclaba fácilmente en lacas y pinturas comerciales, por ejemplo Nanofloor Refresher de Nanosol AB, Gotemburgo, Suecia, y Alpina Lackfärg V, una pintura blanca mate para exteriores con un aglutinante acrílico, de Alpina AB, Gotemburgo, Suecia, para dar formulaciones estables que contenían 100 ppm de plata.

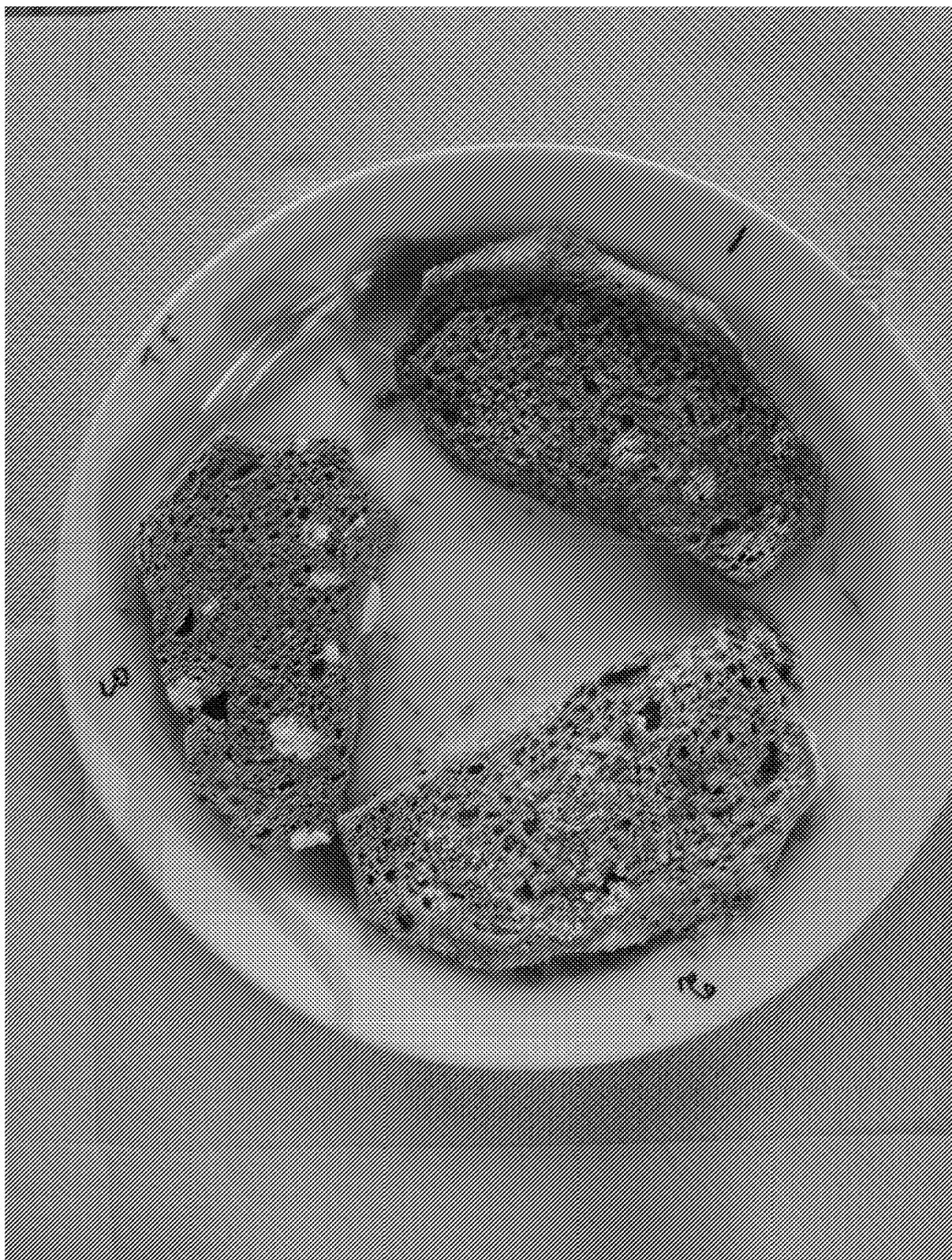
## ES 2 671 518 T3

Los experimentos muestran que los materiales de esta invención se pueden preparar como soles estables con contenidos de sílice en el intervalo de menos de 1% de SiO<sub>2</sub> a más de 25%, una concentración de especies de plata en el material de menos de 5 ppm a más de 5.000 ppm de Ag.

5 Los materiales de esta invención son biocidas eficaces. Se pueden usar como o mezclar en pinturas y lacas comerciales para dar formulaciones estables con propiedades biocidas.

**REIVINDICACIONES**

1. Una dispersión coloidal que comprende partículas portadoras de sílice que tienen un tamaño de partícula de 3 nm a 100 nm a las que se han adsorbido iones plata, en donde la superficies de las partículas portadoras de sílice contiene centros de aluminosilicato.
- 5 2. Una dispersión coloidal según la reivindicación 1, a la que se han adsorbido iones plata en la cantidad de 0,0005 - 5 iones plata por  $\text{nm}^2$  de superficie de partícula de sílice.
3. Una dispersión coloidal según la reivindicación 2, a la que se han adsorbido iones plata en la cantidad de 0,005 - 3 iones plata por  $\text{nm}^2$  de superficie de partícula de sílice.
- 10 4. Una dispersión coloidal según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la superficie de las partículas portadoras de sílice contiene 0,3 - 2 centros de aluminosilicato por  $\text{nm}^2$  de superficie de partícula de sílice.
5. La dispersión coloidal según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la concentración de iones plata es de 5 ppm a 10.000 ppm en peso.
6. La dispersión coloidal según la reivindicación 5, en la que la concentración de iones plata es de 5 ppm a 5.000 ppm en peso.
- 15 7. La dispersión coloidal según la reivindicación 5, en la que la concentración de iones plata es de 100 ppm a 5.000 ppm en peso.
8. La dispersión coloidal según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la dispersión tiene un pH de 8 a 10,5.
9. La dispersión coloidal según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la concentración de sílice en la dispersión coloidal es de 1 - 25% en peso.
- 20 10. Un procedimiento para elaborar una dispersión coloidal, que comprende las siguientes etapas:
  - a) proporcionar un sol de sílice,
  - b) añadir una solución de aluminato sódico a un sol de sílice sin centros de aluminosilicato sobre las partículas de sol,
  - 25 c) añadir una solución de nitrato de plata al sol de sílice bajo agitación dando una dispersión coloidal con iones plata adsorbidos sobre la superficie de las partículas de sílice.
11. Un procedimiento para elaborar una dispersión coloidal, que comprende las siguientes etapas:
  - a) proporcionar un sol de sílice con centros de aluminosilicato sobre la superficie de las partículas de sol.
  - b) añadir una solución de nitrato de plata al sol de sílice bajo agitación dando una dispersión coloidal con iones plata adsorbidos sobre la superficie de las partículas de sílice.
  - 30
12. Uso de la dispersión coloidal según la reivindicación 1 como un biocida.
13. Uso de la dispersión coloidal según la reivindicación 12 como un biocida en revestimientos, adhesivos y selladores, en el tratamiento superficial y la impregnación de materiales orgánicos, en el tratamiento superficial y la impregnación de materiales inorgánicos, en materiales textiles, prendas de vestir y zapatos, en productos médicos desechables, en plásticos y cauchos, en la purificación de agua y aire y en la protección de cultivos.
- 35



**Fig. 1**



**Fig. 2**