

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 698**

51 Int. Cl.:

C04B 41/52 (2006.01)

C04B 41/89 (2006.01)

C03C 8/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.04.2010 PCT/US2010/032638**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.11.2010 WO10126917**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2010 E 10717943 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 2435384**

54 Título: **Composición de esmalte cerámico que tiene propiedad antimicrobiana**

30 Prioridad:

27.04.2009 US 172805 P

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

20.05.2020

73 Titular/es:

**MICROBAN PRODUCTS COMPANY (100.0%)
11400 Vanstory Drive
Huntersville, NC 28078, US**

72 Inventor/es:

CAMPBELL, ALVIN, LAMAR, JR.

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 761 698 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

Composición de esmalte cerámico que tiene propiedad antimicrobiana

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo de la protección antimicrobiana en un artículo cerámico o componente del mismo. Más específicamente, la presente invención se refiere a un método para impartir características antimicrobianas incorporadas y de larga duración a productos cerámicos.

10

Antecedentes de la invención

Los artículos y revestimientos cerámicos son un área de particular interés comercial. Los recubrimientos cerámicos se usan comúnmente en productos que almacenan, tratan o transportan agua y desechos líquidos. Los inodoros de cerámica, urinarios, bidés, lavabos de baño (conocidos colectivamente como artículos sanitarios), así como las baldosas para su uso en aplicaciones de pisos, paredes y encimeras, son probablemente el ejemplo más común de tales productos.

15

Cuando se usan para recoger, contener y/o transportar agua, los productos cerámicos a menudo se manchan con espuma y películas de origen biológico (por ejemplo, bacterias, hongos, moho, hongos polvorientos). En otras aplicaciones, tales como artículos sanitarios y baldosas, los principales métodos convencionales para eliminar la escoria biológica y la película de estos productos cerámicos ha sido la aplicación tópica de una composición desinfectante y/o abrasiva.

20

Existe una oportunidad comercial para un recubrimiento cerámico que ofrezca protección incorporada duradera contra el crecimiento y la proliferación de microbios. Sin embargo, las tecnologías existentes son algo limitantes en el desarrollo de esta propiedad. Por ejemplo, las altas temperaturas utilizadas en los procesos de cocción de cerámica generalmente impiden el uso de agentes antimicrobianos orgánicos.

25

El documento US 6,514,622 se refiere a artículos sanitarios que permiten que las manchas o la tierra depositadas en su superficie se eliminen simplemente, por ejemplo, con agua corriente. El documento US 2009/0104459 se refiere a una composición de esmaltado cerámico antimicrobiano que contiene uno o más agentes antimicrobianos dispuestos en su interior. JP 11001380 para formar una capa de agente antimicrobiano debajo de la capa de esmalte de una superficie superior en la superficie de un material base cerámico y cocer el producto cerámico.

30

35

Descripción detallada

Como se usa en el presente documento, los términos "microbio" o "microbiano" deben interpretarse para referirse a cualquiera de los organismos microscópicos estudiados por microbiólogos o encontrados en el entorno de uso de un artículo cerámico. Dichos organismos incluyen, entre otros, bacterias y hongos, así como otros organismos unicelulares como mohos, hongos polvorientos y algas. Las partículas virales y otros agentes infecciosos también se incluyen en el término microbio.

40

Se debe entender además que "antimicrobiano" abarca propiedades tanto microbicidas como microbistáticas. Es decir, el término comprende la destrucción de microbios, lo que conduce a una reducción en el número de microbios, así como a un efecto retardador del crecimiento microbiano, en el que los números pueden permanecer más o menos constantes (pero, sin embargo, permiten un ligero aumento/disminución).

45

Para facilitar la discusión, esta descripción usa el término antimicrobiano para denotar una actividad de amplio espectro (por ejemplo, contra bacterias y hongos). Cuando se habla de eficacia contra un microorganismo particular o rango taxonómico, el término más enfocado puede usarse alternativamente (por ejemplo, antifúngico para denotar la eficacia contra el crecimiento de hongos en particular).

50

Usando el ejemplo anterior, debe entenderse que la eficacia contra hongos no excluye de ninguna manera la posibilidad de que la misma composición antimicrobiana pueda demostrar eficacia contra otra clase de microbios.

55

Por ejemplo, la discusión sobre la fuerte eficacia antibacteriana demostrada por una realización divulgada no debe interpretarse que excluye que la realización también demuestra actividad antifúngica. Este método de presentación no debe interpretarse como limitante del alcance de la invención de ninguna manera.

60

Independientemente tipo de producto, proceso o color, y textura de superficie cocida, los esmaltes típicamente se describen como crudos o fritos. Los esmaltes en bruto son convencionalmente combinaciones de materiales naturales y sintéticos (por ejemplo, feldespatos, arcillas, cuarzo, carbonatos y óxidos) de composición adecuada para producir el esmalte final deseado. Los esmaltes fritos comprenden vidrio o sometida a cocción previamente fundidos. Generalmente se seleccionan cuando la cocción o los parámetros de composición son incompatibles con los esmaltes en bruto.

65

Un material de esmalte típicamente se aplica como una suspensión a base de agua mediante métodos de pulverización o inmersión. En casos menos comunes, se utilizan métodos de aplicaciones secas o electrostáticas. Esta divulgación se centra en la aplicación de una composición de esmalte seco.

5 Los esmaltes se aplican a una amplia variedad de sustratos que incluyen, sin limitación, vajilla, artículos sanitarios, baldosas, porcelana eléctrica y cerámica de ingeniería.

10 Los esmaltes convencionales se someten a cocción entre aproximadamente 950°C y hasta aproximadamente 1430°C, con temperaturas de cocción elegidas dependiendo de la aplicación particular. En la mayoría de los casos, se usan condiciones oxidantes; para ciertos productos, sin embargo, se pueden requerir condiciones reductoras.

15 La siguiente discusión ilustrativa de las composiciones de esmaltado cerámico y, en particular, de la presente composición y método adhesivos de aplicación en seco se proporciona como una ayuda para el lector. Esta discusión se presenta en el contexto de una aplicación de esmaltado de baldosas. Los expertos en la materia reconocen que la producción y el uso de composiciones de esmaltado seco cerámico antimicrobiano pueden variar de los ejemplos presentados a continuación. La composición y el método de esmaltado seco divulgados aquí son adaptables a dichas variaciones.

20 Composición adhesiva antimicrobiana

Se divulga una composición adhesiva para su uso en un proceso de esmaltado cerámico de aplicación en seco. La composición adhesiva comprende uno o más compuestos que confieren una propiedad antimicrobiana al esmalte sometido a cocción y pueden incluir además cargas y colorantes convencionales.

25 Para una composición adhesiva útil en un método de esmaltado cerámico de aplicación en seco, la formulación antimicrobiana, que incluye los compuestos antimicrobianos, se agrega a una composición adhesiva de aplicación en seco convencional. Aunque las composiciones adhesivas a base de agua se emplean más comúnmente industrialmente, la composición adhesiva puede ser a base de agua u orgánica.

30 La composición está suficientemente mezclada, por ejemplo, por agitación, de modo que la formulación puede mantenerse en una suspensión sustancialmente homogénea y uniforme.

35 La proporción del adhesivo y la formulación antimicrobiana debe mantenerse dentro de un intervalo deseado para asegurar que haya una cantidad adecuada de agentes antimicrobianos presentes para proporcionar eficacia en una superficie acabada. El rango deseado puede variar, dependiendo del agente o agentes antimicrobianos seleccionados y la composición adhesiva particular empleada. A continuación, se dan ejemplos de formulaciones adhesivas y consideraciones de formulación.

40 Las composiciones de cola solubles en agua comprenden típicamente aproximadamente 5 por ciento en peso (% p/p) de adhesivo en agua y generalmente hasta aproximadamente 7.5% p/p de agentes antimicrobianos. Las composiciones incluyen además materiales de suspensión, por ejemplo, caolín, bentonita, tensioactivos, desfloculantes, así como otros componentes que cambian la superficie.

45 Proceso de esmaltado aplicado en seco antimicrobiano

La presente invención se refiere a un método para fabricar un sustrato esmaltado como se define en la reivindicación 1 en el que una capa de esmalte sometido a cocción sobre el mismo debe exhibir un efecto antimicrobiano persistente.

50 De acuerdo con la invención, se aplican capas de adhesivo a una superficie de un sustrato, con una cantidad de sometida a cocción seca dispuesta en una capa entre ellas. El sustrato puede ser, por ejemplo, una cerámica porosa, una cerámica con un esmalte seco granulado aplicado o una superficie esmaltada seca.

55 Con más detalle, se aplica una primera capa de una composición adhesiva, por ejemplo, mediante pulverización, a una superficie de un cuerpo (por ejemplo, una cerámica porosa, una cerámica con un esmaltado seco granulado aplicado, una superficie acristalada seca o similar).

60 El esmalte frito seco se deposita luego sobre la primera capa de adhesivo aplicada para formar una capa de sometida a cocción sobre el mismo. Se puede emplear una variedad de sometida a cocción de aplicación en proceso seco o composiciones de esmalte, dependiendo de la estética deseada y el entorno de uso previsto del esmalte cerámico terminado.

65 La composición de esmalte frito seco se puede aplicar de varias maneras, como por ejemplo al verter, agitar, pulverizar o soplar.

Se aplica una segunda capa de una composición adhesiva sobre el esmalte frito seco y la primera capa adhesiva. Preferiblemente, la segunda capa adhesiva emplea una composición adhesiva que incluye uno o más agentes antimicrobianos, como se describe en el presente documento.

5 El sustrato y las capas se someten a cocción de manera convencional para madurar la superficie y producir un sustrato que tiene un recubrimiento esmaltado en la superficie. Como resultado de la etapa de cocción, la primera y segunda capas adhesivas, el esmalte frito y la composición antimicrobiana se combinan para formar una capa de recubrimiento de esmalte sometido a cocción sobre el sustrato. Los materiales antimicrobianos residen en la superficie esmaltada, donde demuestran sus propiedades antimicrobianas.

10 El (los) agente(s) antimicrobiano(s) deberían ser compatibles con la composición adhesiva, su método de aplicación a la superficie del sustrato, los componentes químicos de la composición de esmalte que se aplicará sobre la misma y los parámetros de cocción del proceso de esmaltado.

15 La segunda capa adhesiva (la más superficial) está compuesta preferiblemente por la composición adhesiva antimicrobiana. Se contempla adicionalmente que la segunda capa adhesiva o ambas capas adhesivas primera y segunda pueden estar hechas de la composición adhesiva antimicrobiana. Si bien la primera capa adhesiva puede estar formada por una composición adhesiva antimicrobiana, es más preferible que el agente antimicrobiano esté dispuesto más hacia lo que será la superficie de la capa de recubrimiento de esmalte sometido a cocción.

20 La solución adhesiva proporciona un método para eliminar los agentes antimicrobianos cerca de una superficie cerámica antes del tratamiento final de temperatura. Este método elimina sustancialmente la necesidad de mezclar la formulación antimicrobiana en una formulación tradicional de esmaltado cerámico y evita así la dilución de los materiales activos dentro de este vehículo.

25 En una segunda realización del método para fabricar un sustrato esmaltado antimicrobiano, el agente antimicrobiano está dispuesto en el esmalte sometida a cocción de aplicación seca, en lugar de en al menos una de las composiciones adhesivas.

30 En esta realización, el agente antimicrobiano se mezcla bien con la formulación de esmalte seco, y esta composición se aplica como se describe anteriormente.

Sustrato esmaltado antimicrobiano

35 Se divulga un sustrato que lleva un esmalte cerámico, en el que la superficie del sustrato esmaltado exhibe una propiedad antimicrobiana persistente.

40 La superficie revestida de esmalte cerámico resultante del método divulgado anteriormente posee materiales antimicrobianos en su superficie esmaltada, donde los materiales antimicrobianos pueden ejercer sus propiedades antimicrobianas.

45 Además, la eliminación del agente antimicrobiano en una composición adhesiva pulverizable, en lugar de en un engobe cerámico tradicional, proporciona una distribución más uniforme del agente dentro del esmalte sometido a cocción. Esta distribución disminuye la incidencia de "puntos muertos" en los que la concentración del agente antimicrobiano de otra manera puede ser demasiado baja para efectuar una propiedad microbicida y/o microbistática.

Ejemplo 1: Propiedades físicas

50 Para evaluar tanto la incorporación exitosa del agente antimicrobiano en el esmalte como los niveles de dosificación que dan como resultado la eficacia antimicrobiana, se produjeron y analizaron una serie de muestras experimentales de sustrato esmaltado.

55 El esmalte seco utilizado en las pruebas fue un esmalte de base de baja cocción, F-524 (Fusion Ceramics, Inc., Carrollton, Ohio). Se produjo una composición antimicrobiana de adhesivo de esmaltado seco mediante la adición de una cantidad deseada de un agente antimicrobiano a una mezcla de pegamento soluble en agua (Americer STR, Americer, Venezuela) comúnmente utilizada como adhesivo de aplicación en seco.

60 La composición de esmalte se aplicó a las baldosas por pulverización, y las baldosas se sometieron a cocción de acuerdo con los métodos expuestos anteriormente.

El control negativo recubierto por pulverización y las baldosas de sustrato experimental se colocaron en un horno eléctrico y se sometieron a cocción en un Equivalente de cono pirométrico 05. Esta medida del historial térmico es aproximadamente equivalente a 1889°F (es decir, aproximadamente 1032°C).

65 El procedimiento anterior se aproxima mucho a una aplicación de esmalte en un entorno de producción. Las formulaciones finales de esmalte no tratadas (controles negativos) dieron como resultado muestras que tenían una

superficie esmaltada a baja temperatura, altamente resistentes a la absorción de colorantes y que no presentaban propiedades antimicrobianas.

Ejemplo 2: Eficacia antimicrobiana

Se espera que la exposición de la baldosa esmaltada a los microbios produzca un contacto microbiano solo con la composición esmaltada en la superficie de la baldosa esmaltada. Por lo tanto, aunque se puede aplicar una dosis de 10.000 ppm de agente antimicrobiano en forma de la segunda capa adhesiva, se entiende que alguna parte de esta dosis residirá debajo de la superficie, atrapada dentro del vidrio del esmalte y, por lo tanto, secuestrada de los microbios.

La medida de la eficacia antimicrobiana es la reducción en el número de organismos que sobreviven al protocolo de prueba en comparación con el estándar de referencia. Se supone que la eficacia mínima se origina en un nivel de reducción de 1 logaritmo común (log (NOS Estándar/NOS Muestra)).

Las pruebas están de acuerdo con un protocolo de prueba JIS Z2801:2000 modificado (disponible del Comité Japonés de Estándares Industriales, Tokio, Japón). El protocolo Z2801 es una prueba estándar internacionalmente conocida y aceptada para la actividad y eficacia antimicrobiana. El protocolo y las modificaciones específicas hechas al mismo se resumen brevemente a continuación.

Se utilizaron piezas cuadradas de baldosas de muestra que tenían una dimensión de borde de aproximadamente 32-51 mm. La composición de esmalte de cerámica se aplicó y se sometió a cocción de acuerdo con las instrucciones para la base de esmalte comercial empleada. Este proceso de preparación produjo discos de prueba que tenían aproximadamente un área de superficie superior de aproximadamente 1000-2580 milímetros cuadrados.

La prueba de comparación para la eficacia antimicrobiana utilizó *Klebsiella pneumoniae*, ATCC 4352. Se cultivó el organismo de prueba, y se recogió una porción de un cultivo en crecimiento exponencial en caldo de nutrientes japonés (JNB) diluido 1/500. Se preparó un inóculo a aproximadamente 10^6 unidades formadoras de colonias (UFC) por mililitro por dilución con 1/500 JNB.

Se colocó una placa de muestra sobre tejido de laboratorio humedecido en una placa de cultivo, y se pipetearon 75 microlitros de inóculo de prueba ($\sim 1.7 \times 10^4$ UFC) sobre la superficie de la muestra. Se colocó un cubreobjetos o película sobre y en contacto con el inóculo para asegurar una cobertura uniforme y sustancialmente completa del inóculo sobre la superficie de la muestra. La placa de cultivo se incubó durante 24 horas a 37° con humedad.

Se recuperaron las bacterias en la muestra y la película de cubierta deslizante, se recogieron en caldo neutralizante D/E y se contaron. La actividad antimicrobiana de las muestras de prueba se expresa aquí como un valor de reducción logarítmica en comparación con el crecimiento bacteriano de la muestra no tratada (control) correspondiente.

Una reducción logarítmica se expresa como logaritmo (U/B), donde U es la UFC promedio del organismo de prueba del inóculo recuperado en el caldo neutralizante de la baldosa de muestra de control negativo (no tratado), y B es la UFC promedio del organismo de prueba recuperado en el caldo neutralizante de la muestra inoculada.

Se ensayó una variedad de agentes antimicrobianos en la composición de esmalte después del glaseado de una muestra de sustrato. De estos compuestos, también se evaluaron una variedad de combinaciones, como se detalla en la siguiente discusión y ejemplos.

Los agentes antimicrobianos en la composición adhesiva usados para generar las siguientes muestras experimentales comprendían 2% de ZnO + 4% de Bi₂O₃. Se preparó un esmalte de base de baja cocción, F-524 (Fusion Ceramics, Inc., Carrollton, Ohio), se aplicó a los sustratos de baldosas y se secó sobre ellos. Se aplicó una composición adhesiva al esmalte de referencia seco mediante pulverización, simulando una segunda capa adhesiva, y las baldosas de muestra se sometieron a cocción a Cono 5. Las baldosas luego se evaluaron de acuerdo con el protocolo de prueba JIS Z2801:2000 modificado descrito anteriormente para el efecto de la baldosa esmaltada sobre reducción bacteriana.

Cada muestra de control de clase negativa, experimental 1 y experimental 2 se realizó por quintuplicado, con los resultados promediados presentados en la TABLA 1.

Tabla 1

Muestra	No. de Organismos Aplicados	No. de Organismos Sobrevivientes (NOS)	Estándar NOS	Reducción Log Promedio vs Aplicado	Reducción Log Promedio vs Estándar
Control	1.7×10^4	0.9×10^7	10^7	--	--
Tratado	1.7×10^4	3950	995	1.5	4.3

Los resultados demuestran que el esmalte cerámico divulgado en el presente documento era muy eficaz contra *Klebsiella pneumoniae* en relación con el control.

5 En las composiciones ejemplares de esmaltado cerámico discutidas anteriormente, los agentes antimicrobianos probados incluyeron 2% de ZnO + 4% de Bi₂O₃. Como alternativa, la composición antimicrobiana incluye un primer agente antimicrobiano que consiste en Ag₂CO₃ (por ejemplo, CAS No. 534-16-7) y un segundo agente antimicrobiano que es uno de Bi₂O₃ (por ejemplo, CAS No. 1304-76-3); CuO (por ejemplo, CAS No 131 7-38-0); SnO₂ (por ejemplo, CAS No. 18282-10-5); TiO₂ (anatasa; por ejemplo, CAS No. 1 3463-67-7); y ZnO (por ejemplo, CAS No. 1314-13-2) en el que el primer agente antimicrobiano está presente en la composición de esmalte a una concentración de dos a
10 cuatro por ciento, en peso de la composición de esmalte y el segundo agente antimicrobiano está presente en la composición de esmalte a una concentración de dos a cuatro por ciento en peso de la composición de esmalte.

En particular, la composición antimicrobiana puede ser una composición antimicrobiana sinérgica que incluye un primer agente antimicrobiano y un segundo agente antimicrobiano, la composición antimicrobiana es una de:

- 15 (a) Ag₂CO₃ al 2% + Bi₂O₃ al 2%;
- (b) Ag₂CO₃ al 2% + CuO al 2%;
- 20 (c) Ag₂CO₃ al 2% + SnO₂ al 4%;
- (d) Ag₂CO₃ al 2% + ZnO al 2%;
- 25 (e) Ag₂CO₃ al 2% + ZnO al 4%;
- (f) CuO al 2% + Ag₂CO₃ al 4%;
- (g) SnO₂ al 2% + Ag₂CO₃ al 4%;
- 30 (h) TiO₂ al 2% + Ag₂CO₃ al 4%;
- o (i) ZnO al 2% + Ag₂CO₃ al 4%.

35 Como se señaló anteriormente, la composición adhesiva antimicrobiana para procesos de esmaltado cerámico, su método de uso y los artículos esmaltados cerámicos producidos utilizando la composición adhesiva antimicrobiana se diseñaron para impartir protección antimicrobiana duradera, persistente e incorporada a una variedad de sustratos. Por consiguiente, el alcance de la divulgación contempla artículos cerámicos que incorporan el presente esmaltado antimicrobiano. Dichos artículos incluyen, entre otros, inodoros, bidés, lavabos, toalleros, jaboneras, rollos de papel
40 higiénico, accesorios de control de agua (por ejemplo, manijas de agua fría y caliente) y baldosas de cerámica.

REIVINDICACIONES

1. Un método para aplicar una capa de esmalte cerámico seco a un sustrato, que comprende:
- 5 aplicar una capa de una primera composición adhesiva a una superficie de un cuerpo;
- depositar un esmalte sometido a cocción sobre la primera capa de adhesivo aplicada para formar una capa sometida a cocción sobre el mismo;
- 10 aplicar una capa de una segunda composición adhesiva sobre la capa de sometida a cocción;
- someter a cocción el sustrato, la capa sometida a cocción y la segunda capa adhesiva producen un recubrimiento esmaltado en la superficie del sustrato;
- 15 en el que al menos una de la primera composición adhesiva, el esmalte sometido a cocción, o la segunda composición adhesiva contiene una composición antimicrobiana; y
- en el que la composición antimicrobiana incluye 2% de ZnO y 4% de Bi₂O₃, o la composición antimicrobiana incluye un primer agente antimicrobiano que consiste en Ag₂CO₃ y un segundo agente antimicrobiano que es uno de Bi₂O₃, CuO, SnO₂, TiO₂ o ZnO; en el que el primer agente antimicrobiano está presente en la composición de esmalte a una concentración de dos a cuatro por ciento en peso de la composición de esmalte; y
- 20 en el que el segundo agente antimicrobiano está presente en la composición de esmalte a una concentración de dos a cuatro por ciento, en peso de la composición de esmalte.
- 25 2. El método de la reivindicación 1, en el que la segunda composición adhesiva contiene el agente antimicrobiano.
3. El método de la reivindicación 1, en el que el esmalte sometido a cocción contiene el agente antimicrobiano.
- 30 4. El método de la reivindicación 1, en el que la composición antimicrobiana es una composición antimicrobiana sinérgica que incluye un primer agente antimicrobiano y un segundo agente antimicrobiano, la composición antimicrobiana es uno de:
- 35 (a) Ag₂CO₃ al 2% + Bi₂O₃ al 2%;
- (b) Ag₂CO₃ al 2% + CuO al 2%;
- (c) Ag₂CO₃ al 2% + SnO₂ al 4%;
- 40 (d) Ag₂CO₃ al 2% + ZnO al 2%;
- (e) Ag₂CO₃ al 2% + ZnO al 4%;
- 45 (f) CuO al 2% + Ag₂CO₃ al 4%;
- (g) SnO₂ al 2% + Ag₂CO₃ al 4%;
- (h) TiO₂ al 2% + Ag₂CO₃ al 4%;
- 50 (i) ZnO al 2% + Ag₂CO₃ al 4%.