

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 862**

51 Int. Cl.:

**C03C 3/19** (2006.01)

**C03C 4/00** (2006.01)

**C03C 12/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2014 PCT/EP2014/078762**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15091960**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2014 E 14825325 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019 EP 3083518**

54 Título: **Vidrio antibacteriano**

30 Prioridad:

**19.12.2013 EP 13382531**

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

**26.05.2020**

73 Titular/es:

**LABORATORIOS ARGENOL, S.L. (100.0%)  
Autovía de Logroño Km 7,400, Polígono  
Industrial Europa 2, nave 1  
50011 Zaragoza, ES**

72 Inventor/es:

**MENENDEZ MEDINA, JOSÉ JAVIER;  
FERNÁNDEZ SAIZ, PATRICIA;  
SANZ GUZMÁN, JOSÉ y  
MUÑOZ BELTRÁN, DAVID**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 762 862 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**

Vidrio antibacteriano

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un vidrio que imparte una propiedad antibacteriana, un método para su fabricación y un material compuesto antibacteriano que usa el mismo.

**10 Antecedentes de la invención**

Los productos de resinas antibacterianas que usan un agente antibacteriano inorgánico, por ejemplo, fosfato de circonio que porta plata, zeolita de plata, un vidrio soluble y similares se han descrito en la bibliografía (véase los documentos JP 8026955A, JP 60178810 A; JP 2000247822 A, JP 4270208 A y EP 1452496 A).

15 Los vidrios solubles que contienen un compuesto de plata, cobre o cinc que tiene propiedad antibacteriana se conocen como un vidrio que puede disolver el ion de plata, cobre o cinc anterior a una velocidad predeterminada durante unas pocas horas a unos pocos años. Los iones de plata, cobre o cinc disueltos se adsorben en una membrana celular de bacterias o microorganismos, o se concentran en las células, lo que inhibe el crecimiento de bacterias o microorganismos.

20 Los efectos antibacterianos de fosfatos con Ag, Cu, Zn, Sn, Hg, Pb, Fe, Co, As, Sb, Bi, Ba, Cd, Cr, se describen en el documento JP 5155733 A.

25 Desde el punto de vista de la composición los vidrios solubles en agua se pueden clasificar en varias familias tal como vidrios de borosilicato, vidrios de fosfato y similares. Los vidrios basados en fosfato son una clase única de materiales en que son completamente degradables. Además, la degradación de los vidrios basados en fosfato se puede adaptar para que se ajuste a la aplicación final y la velocidad a la que se hidrolizan puede variar muy considerablemente desde minutos, meses o incluso años. La velocidad de disolución está controlada en gran medida por la adición de modificadores de vidrio tal como óxido de calcio. En términos sencillos, cuanto mayor sea la concentración del modificador, más lenta es la velocidad de disolución.

35 ISO 22196 especifica un método de evaluar la actividad antibacteriana de plásticos tratados con agentes antibacterianos, y otras superficies no porosas de productos (incluyendo productos intermedios). El método ensaya las propiedades tanto bacteriostáticas (inhibición de crecimiento) como bactericidas (destrucción de bacterias). El valor de la actividad antibacteriana se puede usar para caracterizar la eficacia de un agente antibacteriano. Todas las partes interesadas acordarán los valores de la actividad antibacteriana usados para definir la eficacia.

40 Los vidrios antibacterianos conocidos en la técnica para uso como agentes conservantes y bacteriostáticos en la fabricación de materiales de resina, polímero, plástico, pintura y látex, no muestran propiedades antimicrobianas aceptables. La posible solución de aumentar la cantidad de plata aumentaría el coste del vidrio y el riesgo de oscurecimiento del vidrio. Se ha descrito que la solución de aumentar la solubilidad de los vidrios antibacterianos añadiendo  $K_2O$ ,  $Na_2O$  y/o  $Li_2O$  disminuye el efecto antibacteriano sostenido del vidrio y produce un problema de cambio de color, es decir, oscurecimiento del vidrio, asociado con la presencia de plata, teniendo mediante ello un impacto negativo en el aspecto externo del producto final (documento EP1452496B1). El problema del color se ha resuelto tradicionalmente mediante la adición de iones tales como Ti, Ce, Fe, W, Bi, Mo o Nb para prevenir la reducción de  $Ag^+$  a  $Ag^0$  (documento US 2005/0233888).

50 Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar vidrios antibacterianos mejorados ya que todavía son necesarios para su uso en la fabricación de materiales de polímero, plástico, pinturas y látex.

Además, el vidrio antibacteriano conocido se tiene que obtener a altas temperaturas. El documento EP1116700 A1 describe un vidrio que imparte una propiedad antibacteriana que se procesa a 1300-1350°C. El documento WO 03/082358 describe un procedimiento a temperaturas de aproximadamente 1400 °C-1550°C. El documento EP1452496 describe procedimientos a temperaturas de aproximadamente 1250-1350°C.

Por tanto, un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un vidrio que imparte una propiedad antibacteriana que se pueda procesar a menores temperaturas que los conocidos en la técnica.

**60 Compendio de la invención**

Los inventores han encontrado un vidrio que imparte una propiedad antibacteriana particular que mejora las propiedades antibacterianas de los vidrios antibacterianos de liberación sostenida conocidos para uso en la fabricación de materiales de polímero, plástico, pinturas y látex al aumentar la solubilidad del vidrio y por tanto ejercer el efecto antibacteriano desde el momento cero. Además, el vidrio de la invención no presenta el problema de cambio de color y se puede procesar a temperaturas por debajo de 1000°C. Esta característica de temperatura de fusión permite

realizar el procedimiento para la obtención de los vidrios antibacterianos a temperaturas en el intervalo de 700-1000°C y, por tanto, disminuye los costes de fabricación.

Por tanto, un aspecto de la presente invención se refiere a un vidrio que comprende:

5 el 45-65% en peso de  $P_2O_5$ ,  
 el 19-28% en peso de  $Na_2O$ ,  
 el 3-25% en peso de  $CaO$ ,  
 el 1-4% en peso de  $B_2O_3$ ,  
 10 el 2-10% en peso de  $ZnO$ , y  
 el 0,5-3,0% en peso de  $Ag_2O$ .

Otro aspecto se refiere a un procedimiento para la fabricación del vidrio de imparte propiedades antibacterianas de la invención que comprende las etapas de:

- 15 a) mezclar compuestos capaces de formar tras la fusión uno o más de  $P_2O_5$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $B_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $Ag_2O$ ,  
 b) fundir la mezcla de compuestos de la etapa a) hasta que la muestra esté en forma líquida a temperaturas entre 700 y 1000°C, y  
 20 c) enfriar la fusión hasta que solidifique.

Otro aspecto se refiere al uso del vidrio anterior como un vidrio que imparte propiedades antibacterianas.

Otro aspecto se refiere al uso del vidrio de la invención en la fabricación de un material de polímero, plástico, pintura o látex.

25 Un aspecto adicional se refiere a un material de polímero, plástico, pintura o látex que comprende el vidrio de la invención.

### Breve descripción de las figuras

30 Figura 1. Micrografías del vidrio 1.

Figura 2. Micrografías del vidrio 2.

35 Figura 3. Recuentos bacterianos finales de *S. aureus* después de 24 h de incubación de 37°C.

Figura 4. Recuentos bacterianos finales de *E. coli* después de 24 h de incubación de 37°C.

40 Figura 5. Análisis por XPS de muestra de vidrio I en el intervalo correspondiente a Ag.

Figura 6. Análisis por XPS de muestra del ejemplo comparativo 2 en el intervalo correspondiente a Ag.

Figura 7. Imagen del vidrio 1.

45 Figura 8. Imagen del vidrio de la muestra comparativa 2.

### Descripción detallada de la invención

#### Vidrio

50 El vidrio que comprende el 45-65% en peso de  $P_2O_5$ , el 19-28% en peso de  $Na_2O$ , el 3-25% en peso de  $CaO$ , el 1-4% en peso de  $B_2O_3$ , el 2-10% en peso de  $ZnO$ , y el 0,5-3,0% en peso de  $Ag_2O$  es en general un vidrio soluble y el componente de Ag contenido en el vidrio (también denominado en el presente documento "vidrio soluble" o "vidrio") se disuelve del vidrio para impartir un efecto antibacteriano durante un periodo arbitrario de tiempo y, a través de lo  
 55 cual, se hace posible impartir una alta propiedad antibacteriana a un material objeto tal como un material de resina, polímero, plástico, pintura o látex y similares al que se debe impartir la propiedad antibacteriana debido al componente de Ag. Por tanto, el vidrio se puede denominar "vidrio que imparte propiedad antibacteriana".

60 El  $CaO$  está contenido en una cantidad del 3-25% en peso, preferiblemente en una cantidad del 4-20%, preferiblemente en una cantidad del 5-15%, más preferiblemente en una cantidad del 5-10%.

El  $ZnO$  está contenido en una cantidad del 2-10% en peso, preferiblemente en una cantidad del 3-9%, preferiblemente en una cantidad del 4-8%.

65 El  $P_2O_5$  es un componente principal para la formación de vidrio en un vidrio (vidrio soluble). En una forma de realización el contenido de  $P_2O_5$  es preferiblemente del 51-60% en peso, más preferiblemente del 52-59% en peso.

El contenido de  $B_2O_3$  es preferiblemente del 1-4% en peso, más preferiblemente del 2-3,5% en peso.

5 El  $Ag_2O$  está contenido en el vidrio anterior en una cantidad del 0,1-3,0% en peso y este componente de  $Ag_2O$  es un componente principal para manifestar la acción antibacteriana. El contenido de  $Ag_2O$  en un vidrio preferiblemente es del 0,-2,5% en peso, más preferiblemente del 0,5-2,0% en peso.

10 El  $Na_2O$  puede estar contenido en un intervalo del 19-28% en peso o menos. En una forma de realización preferida, el  $Na_2O$  está contenido en una cantidad del 19-28% en peso en el vidrio, preferiblemente en una cantidad de 21-27%, más preferiblemente aproximadamente el 25% en peso.

En una forma de realización, también puede estar presente  $K_2O$ . En una forma de realización, el vidrio contiene menos del 0,5% en peso de  $K_2O$ .

15 Una forma de realización más desarrollada de la invención proporciona la introducción de  $TiO_2$ , como un agente estabilizador. La presencia de este compuesto no aumenta la capacidad antimicrobiana del producto y, por tanto, podría no ser considerado como un ingrediente del sistema. El papel particular del titanio en la estructura es competir con la plata para la absorción de fotoelectrones. Como resultado, la reducción fotoquímica de la plata (de  $Ag^+$  a  $Ag^0$ ) y la posterior coloración del producto se evitan. Por tanto, en una forma de realización preferida el  $TiO_2$  está contenido además en el vidrio en una cantidad del 0-5% en peso en el vidrio, preferiblemente en una cantidad del 1-4%, preferiblemente en una cantidad del 2-4%, más preferiblemente en una cantidad del 3-4%. El ejemplo 1 muestra dos vidrios de la presente invención que contienen diferentes cantidades de  $TiO_2$ . El ejemplo 5 muestra que la adición de  $TiO_2$  mejora la estabilidad del vidrio 2. Sin embargo, los resultados del ejemplo 2, figuras 3 y 4, muestran una disminución del efecto antibacteriano del vidrio 2, por tanto, en una forma de realización más preferida, el vidrio de la invención no comprende  $TiO_2$ , o está presente en una cantidad menor del 1%, preferiblemente menor del 0,5%, más preferiblemente menor del 0,1%, ya que el  $TiO_2$  parece disminuir la capacidad antimicrobiana del producto.

30 En una forma de realización adicional otros óxidos pueden estar presentes en el vidrio como contaminantes o impurezas. Ejemplos no limitantes de óxidos que pueden estar presentes en el vidrio son  $K_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $PbO$ ,  $HfO_2$ ,  $SrO$  o  $MnO$ . En una forma de realización preferida cada uno de los óxidos adicionales puede estar presente en el vidrio en una cantidad de menos del 1%, preferiblemente menos del 0,1%, y más preferiblemente el 0,01% en peso.

35 En una forma de realización particular, puede estar presente  $MgO$  en el vidrio en una cantidad máxima del 0,5% en peso, preferiblemente en una cantidad del 0-0,2% en peso.

En una forma de realización particular, puede estar presente  $Al_2O_3$  en el vidrio en una cantidad máxima del 1% en peso.

40 En una forma de realización preferida de la invención no contiene iones tal como Ce, W, Bi, Mo o Nb o contiene dichos iones solo como una impureza o un contaminante, es decir, en una cantidad de menos del 1%, preferiblemente menos del 0,1%, y más preferiblemente el 0,01% en peso.

#### 45 Fabricación del vidrio

El vidrio de la invención se puede preparar a partir de un procedimiento de fusión.

El procedimiento comprende las etapas de:

- 50 a) mezclar compuestos capaces de formar tras la fusión uno o más de  $P_2O_5$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $B_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $Ag_2O$ ,  
 b) fundir la mezcla de compuestos de la etapa a) hasta que la muestra esté en forma líquida a temperaturas entre 700 y 1000°C, y  
 c) enfriar la fusión hasta que solidifique.

- 55 a) Etapa de mezcla

La etapa de mezclar los compuestos da una "mezcla de los materiales o compuestos de partida".

60 Los compuestos capaces de formar tras la fusión uno o más de  $P_2O_5$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $B_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $Ag_2O$  también se llaman en el presente documento "materiales de partida" o "compuestos de partida". Un material de partida puede generar tras calentar más de uno de los componentes óxidos del vidrio. Por ejemplo, se puede usar un fosfato de sodio como material de partida para generar  $Na_2O$  y  $P_2O_5$ . En una forma de realización preferida los materiales de partida están en forma particulada, preferiblemente de aproximadamente 0,01 micrómetros hasta aproximadamente 50 micrómetros de tamaño, y se mezclan estrechamente. Los materiales de partida son compuestos que forman óxidos tras fundirse o tratamiento con calor. Estos incluyen óxidos (por ejemplo,  $P_2O_5$ ,  $ZnO$ , óxidos alcalinos y óxidos alcalinotérreos) hidróxidos, ácidos ( $H_3BO_3$ ,  $HPO_4$ ), carbonatos, cloruros, nitratos, carboxilatos, sulfatos, alcóxidos y similares, o

combinaciones de ellos. Además, también se pueden usar materiales de partida que proporcionan más de un óxido. En una forma de realización, para proporcionar  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$ , se usa un fosfato de sodio. El fosfato de sodio se selecciona del grupo que consiste en metafosfato de sodio, ortofosfato monosódico, difosfato disódico, polifosfatos e hidratos de los mismos, preferiblemente polimetafosfatos de sodio y más preferiblemente hexametafosfato de sodio, y mezclas del mismo. El experto en la materia conoce la cantidad necesaria del fosfato de sodio para obtener los intervalos anteriormente mencionados de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$  en el vidrio final. En una forma de realización preferida de la presente invención, los materiales de partida son hexametafosfato de sodio, óxido de calcio, ácido bórico, óxido de cinc y óxido de plata. En otra forma de realización, el óxido de titanio también es un material de partida. En otra forma de realización, el óxido de aluminio también es un material de partida. En una forma de realización preferida, los materiales de partida se mezclan usando una mezcladora de cinta. En otra forma de realización los materiales de partida se mezclan usando un mezclador cilíndrico que tiene palas internas.

En una forma de realización el compuesto capaz de formar la cantidad total de  $\text{P}_2\text{O}_5$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  en el vidrio es un fosfato de sodio, preferiblemente polimetafosfato de sodio, más preferiblemente hexametafosfato de sodio. En una forma de realización preferida, la mezcla de materiales de partida comprende el 64,3-92,86% en peso de hexametafosfato de sodio.

En una forma de realización, los compuestos capaces de formar  $\text{CaO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{Ag}_2\text{O}$  son respectivamente óxido de calcio, ácido bórico, óxido de cinc y óxido de plata.

En una forma de realización más preferida, la mezcla de los materiales de partida comprende: el 64,3-92,86% en peso de hexametafosfato de sodio, el 3-25% en peso de  $\text{CaO}$ , el 1,8-7,1% en peso de ácido bórico, el 2-10% en peso de  $\text{ZnO}$ , y el 0,5-3,0% en peso de  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

En otro aspecto se refiere al uso de la mezcla previa de materiales de partida para obtener un vidrio, en particular para obtener el vidrio de la presente invención.

#### b) Etapa de fusión

En una forma de realización preferida el procedimiento de fusión tiene lugar a una temperatura menor de aproximadamente  $1000^\circ\text{C}$ , y preferiblemente menor de aproximadamente  $900^\circ\text{C}$ . En otra forma de realización, el procedimiento de fusión tiene lugar a una temperatura entre  $700$  y  $1000^\circ\text{C}$ , preferiblemente entre  $800$  y  $990^\circ\text{C}$ , más preferiblemente entre  $850$  y  $980^\circ\text{C}$ . En una forma de realización particular, el procedimiento de fusión tiene lugar a aproximadamente  $950^\circ\text{C}$ . La mezcla se puede fundir en un horno de fusión, horno de gas o eléctrico hasta que todos los materiales de partida están en forma líquida. En una forma de realización, el procedimiento de fusión se corre durante 10 minutos-5 horas, preferiblemente 3-4 horas, durante el tiempo requerido para realizar la fusión total de la mezcla.

#### c) Etapa de enfriamiento

El lote líquido se enfría hasta que solidifica. En una forma de realización el líquido se vierte en un molde metálico, que se va a extinguir en aire. En una forma de realización preferida se enfría en una calandria (molinos de dos rodillos). En otra forma de realización, el enfriamiento se hace vertiendo la fusión en el aire sobre un molde de acero refractario.

En una etapa adicional el vidrio sólido obtenido se tiene que triturar. En una forma de realización se tritura a un espesor de 3-4 mm. En una forma de realización, el vidrio sólido se tritura en seco en una trituradora de mandíbulas.

En una etapa adicional el material se muele, preferiblemente usando un molino de martillo.

En una forma de realización preferida, el vidrio que imparte propiedad antibacteriana final de la invención presenta una distribución de tamaño homogénea de  $0,5-60 \mu\text{m}$ , preferiblemente  $d_{50} \leq 18 \mu\text{m}$ , en donde  $d_{50}$  es la mediana del diámetro o valor medio del diámetro de partícula. En una forma de realización particular, el diámetro promedio de partícula es aproximadamente  $0,5-10 \mu\text{m}$ . En una forma de realización particular, el diámetro promedio de partícula es aproximadamente  $11-20 \mu\text{m}$ , o aproximadamente  $21-30 \mu\text{m}$ , o aproximadamente  $31-40 \mu\text{m}$ , o aproximadamente  $41-50 \mu\text{m}$ .

En una forma de realización preferida, el vidrio muestra una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) muy baja, aproximadamente  $300-600^\circ\text{C}$ , más preferiblemente aproximadamente  $300-500^\circ\text{C}$ , y más preferiblemente entre  $300-400^\circ\text{C}$ . En una forma de realización particular, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) es aproximadamente  $377 \pm 10^\circ\text{C}$ .

En un aspecto la invención también se refiere a un vidrio que imparte propiedad antibacteriana que comprende:

el 45-65% en peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  
el 19-28% en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  
el 3-25% en peso de  $\text{CaO}$ ,

el 1-4% en peso de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
 el 2-10% en peso de ZnO, y  
 el 0,5-3,0% en peso de Ag<sub>2</sub>O;

5 obtenido por un procedimiento que comprende las etapas de:

- a) mezclar compuestos capaces de formar tras la fusión uno o más de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, Ag<sub>2</sub>O,
- b) fundir la mezcla de compuestos de la etapa a) hasta que la muestra esté en forma líquida a temperaturas entre 700 y 1000 °C, y
- 10 c) enfriar la fusión hasta que solidifique.

#### Fabricación de productos acabados

15 El vidrio que imparte propiedad antibacteriana en forma de partículas se combina o mezcla fundido con un material objeto al que se debe impartir la propiedad antibacteriana tal como material de resina, polímero, plástico, pintura o látex y similares. En este caso, un diámetro de partícula promedio puede ser 0,5-60 µm, preferiblemente d<sub>50</sub> ≤ 18 µm. Cuando el diámetro de partícula promedio es menor de 0,5 µm, se vuelve difícil de preparar y, cuando se combina o mezcla fundido con un material objeto al que se debe impartir la propiedad antibacteriana, se produce desviación y la combinación o mezclado no se puede realizar de forma uniforme en algunos casos. Por tanto, el efecto de impartir la propiedad antibacteriana se baja y el rendimiento de un material objeto al que se debe impartir la propiedad antibacteriana (producto bacteriano como resultado de combinar o mezclar) se reduce, en particular, en el área de desviación. Además, cuando un diámetro de partícula promedio supera 60 µm, las propiedades de un material objeto al que se debe impartir la propiedad antibacteriana se reducen y las apariencias de un material objeto al que se debe impartir la propiedad antibacteriana (producto antibacteriano) se deterioran en algunos casos. En una forma de realización particular, el diámetro promedio de partícula es aproximadamente 0,5-10 µm, o aproximadamente 11-20 µm, o aproximadamente 21-30 µm, o aproximadamente 31-40 µm, o aproximadamente 41-50 µm. En una forma de realización preferida, el diámetro de partícula promedio es aproximadamente 11-20 µm.

30 A continuación, un vidrio antibacteriano de la presente invención se caracteriza en que se incorpora a un sustrato de material de resina, polímero, plástico, pintura o látex o similar y/o se fija a la superficie del sustrato. El vidrio antibacteriano se puede incorporar en el producto acabado hasta el 5,0% en peso, al menos el 0,1% para plásticos a granel, al menos el 0,1% para papel, al menos el 0,1% para pintura.

35 Cuando los vidrios descritos aquí se mezclan con polímeros de alta temperatura de fusión pueden asegurar una fusión parcial o completa de los vidrios, ya que los vidrios se funden a temperaturas relativamente bajas, de modo que los vidrios forman una conexión más estrecha con el polímero, lo que puede llevar hasta el final a una distribución extremadamente homogénea en el polímero.

40 Tal material compuesto de polímero antibacteriano se puede moldear en la forma predeterminada para obtener un material compuesto de polímero antibacteriano moldeado. En este caso, el producto moldeado puede estar constituido como un producto moldeado final o un producto moldeado transitorio (la llamada mezcla madre) que se usa para ablandar y remodelar en la forma secundaria predeterminada.

45 Además, el sustrato de material de polímero anteriormente mencionado no está particularmente limitado, pero preferiblemente es un sustrato que comprende un polímero termoplástico o termoendurecido, tal como polipropileno, polietileno, terpolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliamida, poliéster y similares.

50 Por tanto, el producto acabado puede ser un plástico incluyendo películas, láminas, bloques y partes plásticas moldeadas. Los ejemplos no limitantes de productos acabados que pueden contener plásticos que comprenden el vidrio antibacteriano de la invención son partes de automóvil, cortinas de ducha, alfombrillas, cubiertas protectoras, cinta, cubos de basura, mangos de cepillos, fregonas, bolsas de aspirador, suministros y accesorios de fontanería (incluyendo asientos de taza de inodoro), revestimientos de bandejas colectoras, equipamiento y suministros de oficina (incluyendo carpetas, sistemas de clasificación y almacenamiento, plumas, lapiceros, marcadores, impresoras, máquinas de facsímil, fotocopiadoras, accesorios de escritorio, ordenadores, teclados, ratones, escáneres, e impresoras), equipamiento de ejercicio, equipamiento de deporte, juntas, recipientes de propósito general, tuberías, revestimientos, telas no tejidas, recubrimiento exterior para viviendas, equipo para el cuarto de baño, suelos, recubrimientos de suelos, calzado (incluyendo botas, equipamiento y herramientas deportivas), aislamiento para alambre y cable, aislantes, muebles de interior y exterior, spas, bañeras, duchas y filtros y componentes, teléfonos, dispositivos móviles, auriculares, cascos y accesorios, cámaras y equipo de imagen, televisiones y mandos a distancia.

60 En otra forma de realización el producto acabado puede ser recubrimientos, películas y laminados, tal como paredes, fibra prensada para pared, suelos, cercas, carriles, hormigón, recubrimiento exterior, techado, tejas, equipo industrial, muebles, reposabrazos y respaldos, marcos de cama, mesas, sistemas de estanterías, sistemas de almacenamiento, partes de automoción y vehiculares, embalaje, productos de papel (incluyendo recubrimientos de pared, toallas, cubiertas de libros), tejidos barrera, esmaltado para azulejos de cemento, esmaltado para china vítrea usado en

artículos de fontanería (incluyendo inodoros, fregaderos), spas, bañeras, duchas, y filtros y componentes de los mismos.

5 En otra forma de realización el producto acabado puede ser adhesivos o selladores, tal como, adhesivos usados en la fabricación de compuestos de madera y plástico, adhesivos para azulejos cerámicos, madera, papel, cartón, goma y plástico, cristales para ventanas, lechada, selladores para tuberías, materiales adhesivos, selladores y de aislamiento para aparatos, cuartos de baños, duchas, cocinas y construcción, adhesivos de fontanería, lechada y compuesto de unión para encimeras, materiales y componentes de construcción.

10 En otra forma de realización el producto acabado puede ser sustancias usadas en artículos en contacto con alimentos.

**Ejemplos**

**Ejemplo 1. Procedimiento para obtener los vidrios**

15 Los vidrios descritos en el presente documento se han preparado a partir de un procedimiento de fusión.

20 Los siguientes materiales de partida: hexametáfosfato de sodio, óxido de calcio, ácido bórico, óxido de cinc y óxido de plata, se mezclaron usando una mezcladora de cinta (acero inoxidable AISI 304 o 316, volumen = 500 kg, movimiento rotacional a una velocidad constante de 100 rpm, durante 10 minutos). La mezcla se tamizó a 200 µm para eliminar aglomerados. El material mezclado se fundió en un horno de fusión a 950°C durante 4 horas (Volumen = 100 kg/h. Capacidad del horno de fusión: 300-400 kg). El lote líquido se enfrió en una calandria y después se cortó en pequeños cristales usando una trituradora (3-4 mm). Los pequeños cristales se molieron usando un molino de martillo a una velocidad de 100 kg/h. Las partículas grandes se aislaron en el ciclón ( $d_{50} \leq 18 \mu\text{m}$ ).

25 Los siguientes vidrios, vidrio 1 y vidrio 2, pertenecientes a la presente invención se obtuvieron según el procedimiento anterior:

Vidrio 1

30

|                                     |       |
|-------------------------------------|-------|
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ..... | 54,7% |
| Ag <sub>2</sub> O.....              | 1,36% |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 2,9%  |
| CaO.....                            | 7,8%  |
| 35 Na <sub>2</sub> O.....           | 25,0% |
| TiO <sub>2</sub> .....              | 0,08% |
| ZnO.....                            | 6,1%  |
| Impurezas.....                      | 2,06% |

40 Las impurezas detectadas en el vidrio 1 fueron Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, ZrO<sub>2</sub>, PbO, HfO<sub>2</sub>, SrO y MnO.

Vidrio 2

45

|                                     |       |
|-------------------------------------|-------|
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ..... | 56,2% |
| Ag <sub>2</sub> O.....              | 1,43% |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 2,9%  |
| CaO.....                            | 7,0%  |
| Na <sub>2</sub> O.....              | 24,6% |
| 50 TiO <sub>2</sub> .....           | 3,1%  |
| ZnO.....                            | 2,6%  |
| Impurezas.....                      | 2,17% |

Las impurezas detectadas en el vidrio 2 fueron MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, ZrO<sub>2</sub>, PbO, HfO<sub>2</sub>, SrO y MnO.

55 **Muestras comparativas**

Se analizaron vidrios antimicrobianos comerciales disponibles “ejemplo comparativo 1” y “ejemplo comparativo 2”.

Ejemplo comparativo 1

60

|                                     |       |
|-------------------------------------|-------|
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ..... | 72,1% |
| MgO.....                            | 22,5% |
| Ag <sub>2</sub> O.....              | 2,8%  |
| CaO.....                            | 0,21% |
| 65 Na <sub>2</sub> O.....           | 2,1%  |
| TiO <sub>2</sub> .....              | 0,01% |

|                |        |
|----------------|--------|
| ZnO.....       | <0,01% |
| Impurezas..... | 0,27%  |

5 Las impurezas detectadas en la muestra del vidrio comparativo 1 fueron SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, ZrO<sub>2</sub>, PbO, HfO<sub>2</sub>, SrO y MnO.

Ejemplo comparativo 2

|    |                                      |       |
|----|--------------------------------------|-------|
| 10 | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....  | 69,6% |
|    | MgO.....                             | 19,1% |
|    | Ag <sub>2</sub> O.....               | 2,9%  |
|    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 7,9%  |
|    | CaO.....                             | 0,18% |
|    | Na <sub>2</sub> O.....               | 0,03% |
| 15 | TiO <sub>2</sub> .....               | 0,01% |
|    | Impurezas.....                       | 0,29% |

20 Las impurezas detectadas en la muestra del vidrio comparativo 2 fueron SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, ZrO<sub>2</sub>, PbO, ZnO, HfO<sub>2</sub>, SrO y MnO.

**Ejemplo 2. Propiedades antimicrobianas**

25 Este ejemplo muestra la capacidad antimicrobiana de los vidrios de la invención y la compara a otras calidades comerciales de vidrios de fosfato antimicrobianos basados en plata cuando se incorporan en películas de poliestireno (PS).

Sustancias de prueba

30 En la siguiente tabla se indica un resumen de los productos ensayados y su correspondiente % de plata:

| Muestra                           | Concentración de plata en la muestra de PS (ppm) |
|-----------------------------------|--|
| Muestra control de PS sin aditivo | -  |
| PS + vidrio 1 al 0,5%             | 65   |
| PS + vidrio 2 al 0,5%             | 65   |
| PS + Ej comparativo 2 al 0,24%    | 65   |
| PS + Ej comparativo 1 al 0,25%    | 65   |

La siguiente metodología experimental está bien descrita y se usa en la industria para la evaluación de las propiedades antimicrobianas de superficies no porosas:

35 3.1.- Cepa bacteriana y condiciones de crecimiento

40 Para la prueba presente se usaron *Escherichia coli* (CECT 516, ATCC 8739) y *S. aureus* (CECT 86, ATCC 12600) obtenidas de la Colección Española de Cultivos Tipo, Valencia, España. La cepa se almacenó en caldo de triptona y soja (TSB) con glicerol al 20% a -80°C hasta que fue necesaria. Para el uso experimental, el cultivo madre se mantuvo por subcultivo regular en tubos de agar inclinados de agar de triptona y soja (TSA) a 4°C y se transfirió mensualmente. Se retiró un asa cargado de bacterias a 10 ml de TSB y se incubó a 37°C durante la noche. Una alícuota de 100 µl del cultivo nocturno se transfirió de nuevo a TSB y se hizo crecer a 37°C hasta la fase estacionaria de crecimiento. Este cultivo sirvió como el inóculo en el estudio de susceptibilidad, que empieza con aproximadamente 10<sup>5</sup> UFC/ml en cada muestra no porosa de prueba.

45 3.2.- Pruebas de susceptibilidad

50 Para evaluar la eficacia de las muestras indicadas en la tabla, se valuó el crecimiento bacteriano según el protocolo estándar internacional para superficies antimicrobianas ISO 22196:2007 ("Plastics — Measurement of antibacterial activity on plastics surfaces). Para este método, cada muestra (5 x 5 cm) se inoculó con aprox. 1\*10<sup>5</sup> UFC (unidades formadoras de colonias) y se incubó a 37°C, HR del 100% durante 24 horas. Después, se subcultivó una alícuota de 0,1 ml de cada tubo en placas de TSA. Por último, las placas se leyeron después de incubación durante la noche a 37°C.

55 Cada muestra se ensayó por triplicado. Los resultados se expresaron como UFC/ml final y se compararon con una muestra control sin aditivo. El valor de la actividad antimicrobiana de las muestras ensayadas por el estándar ISO 22196:2007 se determinó mediante la siguiente fórmula:

$$R = U_t - A_t$$

60

donde "Ut" es el promedio del logaritmo común del número de bacterias viables recuperadas de las muestras de prueba sin tratar después de 24 h y "At" es el promedio del logaritmo común del número de bacterias viables recuperadas de las muestras de prueba tratadas después de 24 h. El valor de la actividad antibacteriana se puede usar para caracterizar la eficacia de un agente antibacteriano. Todas las partes interesadas acordarán los valores de actividad antibacteriana usados para definir la eficacia.

#### 4.- Resultados y discusión

Las tablas 1 y 2 muestran los recuentos microbianos finales de *S. aureus* y *E. coli* y los valores de R obtenidos tanto en las muestras control (sin aditivo) como en las muestras en las que se incorporaron los aditivos. Además, las figuras 3 y 4 muestran los recuentos microbianos finales después del periodo de incubación para estos microorganismos.

Tabla 1. Recuentos bacterianos finales de *S. aureus* después de 24 h de incubación y valores de R

| Muestra                             | Log UFC/ml | Log UFC/ml | Log UFC/ml | Media | R    | % de reducción |
|-------------------------------------|------------|------------|------------|-------|------|----------------|
| Muestra control de PS sin aditivo   | 6,78       | 6,75       | 6,64       | 6,72  | -    | -              |
| PS + vidrio 1 al 0,5%               | 1,00       | 1,00       | 1,00       | 1,00  | 5,72 | 100,00         |
| PS + vidrio 2 al 0,5%               | 3,64       | 4,04       | 2,75       | 3,48  | 3,25 | 99,90          |
| PS + muestra comparativa 1 al 0,24% | 6,60       | 5,87       | 5,52       | 6,00  | 0,73 | 68,29          |
| PS + muestra comparativa 2 al 0,25% | 5,94       | 5,92       | 6,04       | 5,97  | 0,76 | 82,46          |

Tabla 2. Recuentos bacterianos finales de *E. coli* después de 24 h de incubación y valores de R

| Muestra                             | Log UFC/ml | Log UFC/ml | Log UFC/ml | Media | R    | % de reducción |
|-------------------------------------|------------|------------|------------|-------|------|----------------|
| Muestra control de PS sin aditivo   | 7,15       | 7,27       | 7,19       | 7,20  | -    | -              |
| PS + vidrio 1 al 0,5%               | 3,06       | 3,16       | 2,90       | 3,04  | 4,16 | 99,99          |
| PS + vidrio 2 al 0,5%               | 5,87       | 6,00       | 5,60       | 5,82  | 1,38 | 95,58          |
| PS + muestra comparativa 1 al 0,24% | 7,00       | 6,78       | 6,86       | 6,88  | 0,32 | 51,99          |
| PS + muestra comparativa 2 al 0,25% | 7,06       | 6,96       | 7,09       | 7,04  | 0,16 | 31,06          |

De los resultados obtenidos se observa que las películas de PS con el vidrio de la invención correspondientes a los vidrios 1 y 2 produjeron una reducción significativa de las células microbianas viables finales (> 95% de reducción bacteriana). Por otra parte, las muestras de PS en las que se incorporaron las muestras comparativas 1 y 2 no mostraron propiedades antimicrobianas significativas en ningún caso (reducciones microbianas menores del 90%).

#### Ejemplo 3. Evaluación de la solubilidad del vidrio I y la muestra comparativa 2

Con el fin de llevar a cabo el estudio cinético se mezclaron 0,5 g de cada muestra y 30 ml de agua pura y se mantuvieron a 25°C en un baño termostático. Se llevaron a cabo extracciones a las 0,5, 1, 2 y 3 horas y la fracción líquida se aisló por medio de filtración al vacío con un filtro de tamaño de poro de 0,45 µm. En la fracción líquida aislada las concentraciones de Ag, Mg, Zn, Ca y Na se determinaron por espectrofotometría de absorción atómica usando un espectrofotómetro de Perkin Elmer modelo Analyst 400, y la concentración de P, Al y B por espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) usando un espectrómetro de Leeman Labs modelo Direct Reading Echelle. La validación de las medidas se llevó a cabo, en primer lugar, realizando las pruebas en duplicado, y en segundo lugar, midiendo materiales de referencia de concentración conocida.

Tabla 3. Liberación acumulada de elementos como función del tiempo

| Elemento | Muestra         | Tiempo (h) |      |      |      |
|----------|-----------------|------------|------|------|------|
|          |                 | 0,5        | 1    | 2    | 3    |
| Ag (ppm) | Vidrio 1        | 10,8       | 11,4 | 12,5 | 12,7 |
|          | Muestra comp. 2 | 2,5        | 3,3  | 5,5  | 10   |
| Mg (ppm) | Vidrio 1        | -          | -    | -    | -    |
|          | Muestra comp. 2 | 24         | 30   | 43   | 68   |
| P (ppm)  | Vidrio 1        | 435        | 475  | 504  | 560  |
|          | Muestra comp. 2 | 57         | 71   | 101  | 116  |
| Al (ppm) | Vidrio 1        | -          | -    | -    | -    |
|          | Muestra comp. 2 | 8          | 9,6  | 13   | 15   |
| Zn (ppm) | Vidrio 1        | 56         | 63   | 68   | 73   |
|          | Muestra comp. 2 | -          | -    | -    | -    |
| Ca (ppm) | Vidrio 1        | 110        | 116  | 124  | 129  |
|          | Muestra comp. 2 | -          | -    | -    | -    |
| Na (ppm) | Vidrio 1        | 408        | 435  | 460  | 490  |
|          | Muestra comp. 2 | -          | -    | -    | -    |

|         |                 |    |    |    |    |
|---------|-----------------|----|----|----|----|
| B (ppm) | Vidrio 1        | 14 | 15 | 16 | 18 |
|         | Muestra comp. 2 | -  | -  | -  | -  |

Como se observa en la tabla 3, los elementos comunes Ag y P se liberaron a mayor velocidad en el caso del vidrio 1 desde el principio de la prueba, lo que corrobora los resultados antimicrobianos obtenidos en las pruebas de susceptibilidad.

5

#### Ejemplo 4. Evaluación del estado química de la plata

La espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS) hace posible medir los electrones emitidos en un intervalo de energía según la energía de unión de los electrones. Cada elemento químico se caracteriza por un único espectro. Este método espectroscópico hace posible analizar de forma precisa la naturaleza química de un material determinado. También se puede extraer un análisis semicuantitativo de los espectros de XPS normalizados al tiempo que basan en la altura de los picos y la superficie bajo los picos. Además, la identificación del estado químico de un elemento se puede obtener empezando desde la medida exacta de la posición de los picos y sus separaciones en energía.

10

15

Las muestras del vidrio 1 y Ej. comparativo 2 se evaluaron según este método (véanse las figuras 5 y 6, respectivamente) y se estimó el porcentaje de  $Ag^0$  y  $Ag^+$  por cantidad total de plata en la muestra (véase la tabla 4).

Tabla 4. Estimación del estado químico de la plata por XPS (% por cantidad total de plata)

| Elemento | % de estado químico de plata/cantidad total de plata* |                   |
|----------|---|-------------------|
|          | Vidrio 1  | Ej. comparativo 2 |
| $Ag^0$   | 60,3  | 83,4              |
| $Ag^+$   | 39,7  | 16,6              |

\* Cada muestra se ensayó en triplicado.

20

Como se observa en la tabla 4, la muestra de vidrio 1 presenta aproximadamente el 40% de plata iónica, mientras que el ejemplo comparativo 2 principalmente contiene plata metálica. Es ampliamente conocido que la acción antimicrobiana de la plata o compuestos de plata es proporcional al ion de plata bioactivo ( $Ag^+$ ) liberado y su disponibilidad para interactuar con las membranas celulares bacterianas o fúngicas. En este sentido, la plata metálica no tiene propiedades antimicrobianas. Solo es hasta que la plata metálica se ioniza en presencia de agua, líquidos corporales o exudados de tejido que alcanza el estado de oxidación de nivel 1+ (es decir,  $Ag^+$ ) que es suficientemente capaz de ser un biocida relevante. Por esta razón, la muestra de vidrio 1 presenta mejores propiedades antimicrobianas durante la prueba de susceptibilidad que la muestra del ejemplo comparativo 2. Este efecto demostrado se debe lo más probablemente a la capacidad del vidrio 1 para actuar como un sistema antimicrobiano fuerte desde el momento cero ya que contiene suficientes iones plata disponibles y no requiere una etapa previa de ionización.

25

30

#### Ejemplo 5. Prueba de estabilidad

35

El efecto de la adición de  $TiO_2$  se demostró a través de irradiación de las muestras a lo largo del tiempo (lámpara de UV, OSRAM ULTRA-VITALUX 300W). La irradiación se realizó directamente en el polvo de vidrio correspondiente al vidrio 1 y vidrio 2. La siguiente tabla (tabla 5) muestra una alta mejora de la estabilidad del vidrio 2.

Tabla 5.  $\Delta E$  obtenido para vidrio 1, vidrio 2 y muestra comparativa (luz UV directa sobre el polvo d vidrio) a lo largo del tiempo

| Muestra  | $\Delta E$ (24 horas) | $\Delta E$ (48 horas) | $\Delta E$ (72 horas) | $\Delta E$ (96 horas) | $\Delta E$ (168 horas) |
|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| Vidrio 1 | 1,29                  | 3,3                   | 5,04                  | 5,97                  | 7,96                   |
| Vidrio 2 | 1,63                  | 1,79                  | 2,00                  | 2,38                  | 2,69                   |

#### Ejemplo comparativo 6

Los inventores intentaron obtener vidrio de la muestra comparativa 2 según el procedimiento del ejemplo 1 (950°C), pero la mezcla de los materiales de partida no se fundió. Tuvieron que subir la temperatura a 1380°C. El vidrio obtenido se muestra en la figura 8 y como se puede ver está lejos de ser transparente y homogéneo, como el vidrio obtenido en la presente invención, mostrado en la figura 7.

45

## REIVINDICACIONES

1. Un vidrio que comprende:
- 5 el 45-65% en peso de  $P_2O_5$ ,  
 el 19-28% en peso de  $Na_2O$ ,  
 el 3-25% en peso de  $CaO$ ,  
 el 1-4% en peso de  $B_2O_3$ ,  
 el 2-10% en peso de  $ZnO$ , y  
 10 el 0,5-3,0% en peso de  $Ag_2O$ .
2. El vidrio según la reivindicación 1, que comprende el 0-2% en peso de  $Al_2O_3$ .
3. El vidrio según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, que comprende el 0-5% en peso de  $TiO_2$ .
- 15 4. Un procedimiento para fabricar un vidrio como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-3 que comprende las etapas de:
- 20 a) mezclar compuestos capaces de formar tras la fusión uno o más de  $P_2O_5$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $B_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $Ag_2O$ ,  
 b) fundir la mezcla de compuestos de la etapa a) hasta que la muestra esté en forma líquida a temperaturas entre 700 y 1000°C, y  
 c) enfriar la fusión hasta que solidifique.
- 25 5. El procedimiento según la reivindicación 4 en donde el compuesto capaz de formar  $P_2O_5$  y  $Na_2O$  es un fosfato de sodio.
6. El procedimiento según la reivindicación 5 en donde el fosfato de sodio es hexametáfosfato de sodio.
- 30 7. El procedimiento según la reivindicación 4 en donde los compuestos capaces de formar  $CaO$ ,  $B_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $Ag_2O$  son respectivamente óxido de calcio, ácido bórico, óxido de cinc y óxido de plata.
8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7 en donde la mezcla de los compuestos en la etapa a) comprende el 64,3-92,9% en peso de hexametáfosfato de sodio.
- 35 9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8 en donde en la etapa a)  $Al_2O_3$  y  $TiO_2$  son respectivamente compuestos adicionales capaces de formar tras fundirse  $Al_2O_3$  y  $TiO_2$ .
- 40 10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9 en donde la etapa de fusión tiene lugar a una temperatura entre 800 y 990°C.
11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10 en donde hay una etapa adicional de triturar y/o moler.
- 45 12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 11 en donde se obtiene un vidrio que imparte una propiedad antibacteriana que tiene una distribución de tamaño final de 0,5-60  $\mu m$ .
13. Uso del vidrio definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-3 como vidrio que imparte una propiedad antibacteriana.
- 50 14. Uso del vidrio que imparte una propiedad antibacteriana como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en la fabricación de un material de resina, polímero, plástico, pintura o látex antibacteriano.
- 55 15. Un material de polímero, plástico, pintura o látex que comprende el vidrio como se ha definido en las reivindicaciones 1-3.

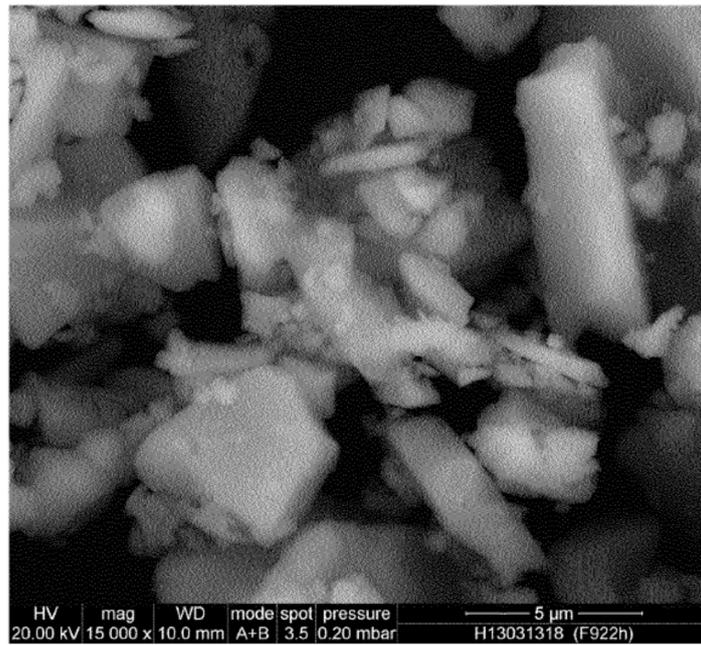
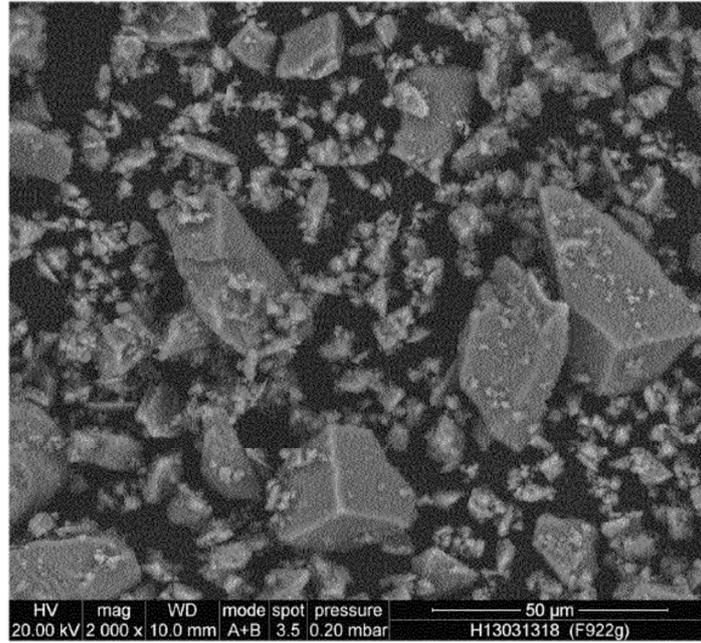


FIG. 1

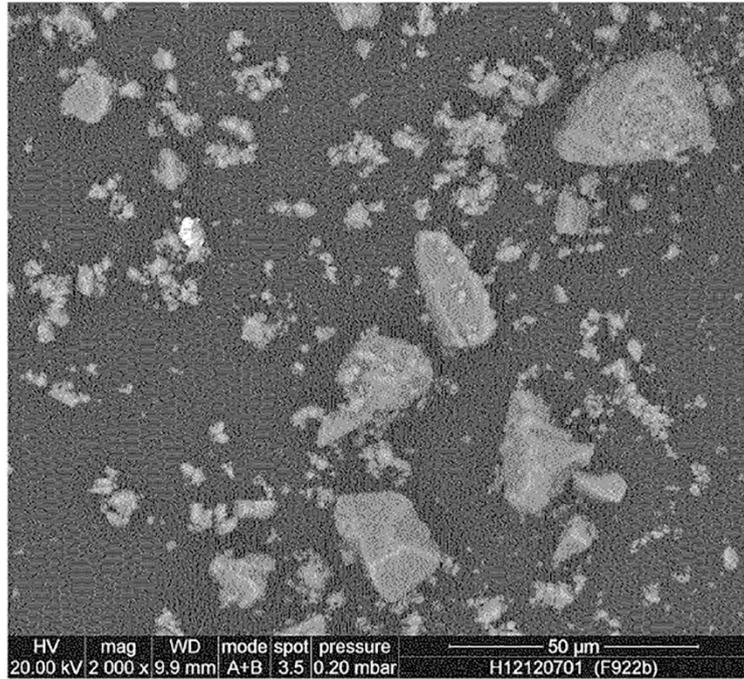


FIG. 2

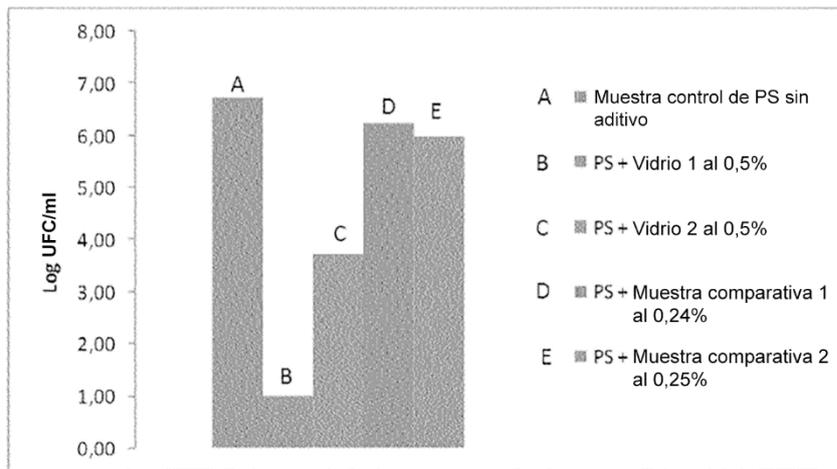


FIG. 3

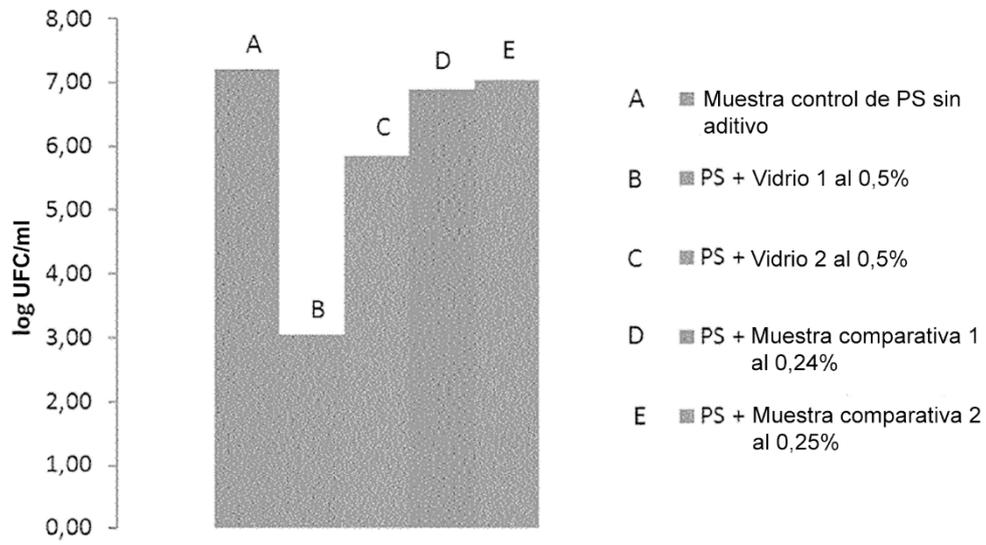


FIG. 4

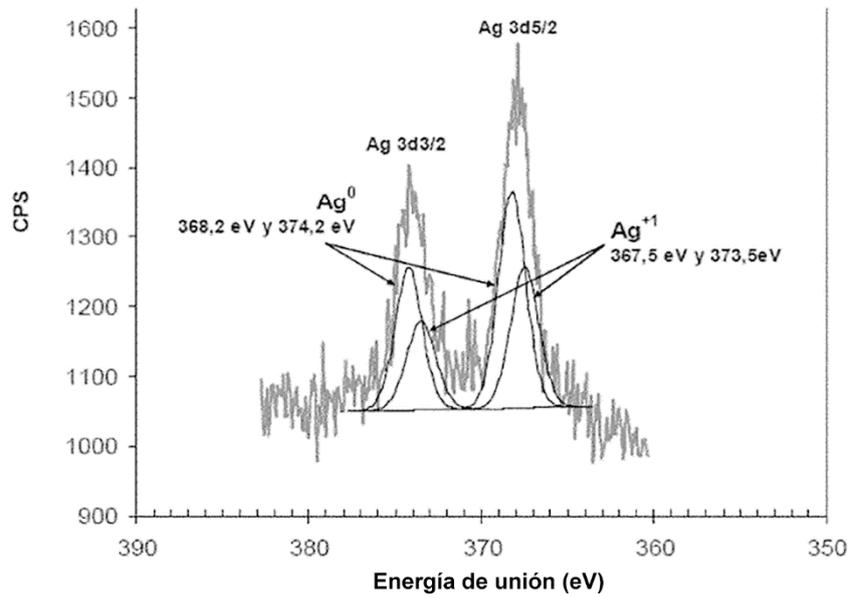


FIG. 5

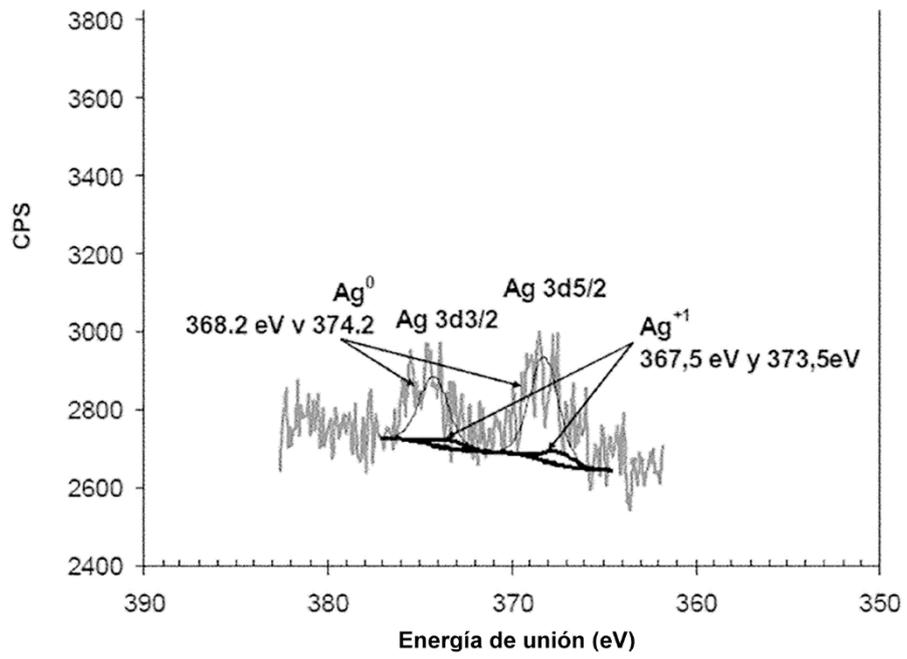


FIG. 6

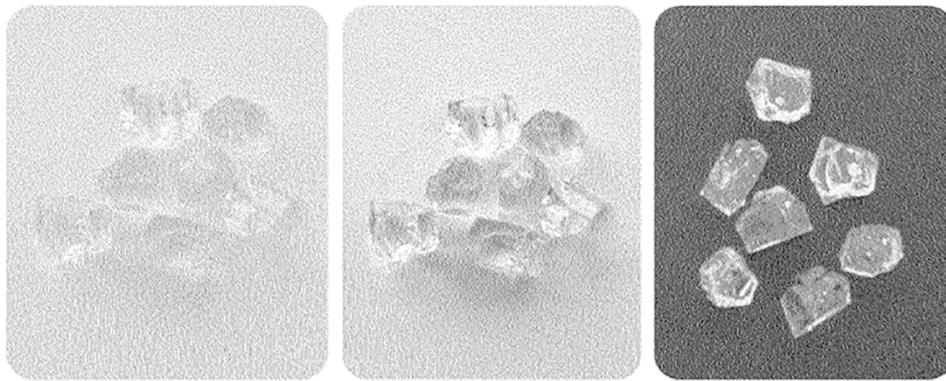


FIG. 7



**FIG. 8**