

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2015/110851 A1

(43) Fecha de publicación internacional
30 de julio de 2015 (30.07.2015)

WIPO | PCT

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

C25D 3/12 (2006.01) B82Y 30/00 (2011.01)
A61L 31/08 (2006.01) C22C 19/03 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/IB2014/000057

(22) Fecha de presentación internacional:

21 de enero de 2014 (21.01.2014)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(71) Solicitante: CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y
DESARROLLO TECNOLÓGICO EN
ELECTROQUÍMICA, S.C. [MX/MX]; Parque
Tecnológico Querétaro s/n, Sanfandila, 76703 Pedro
Escobedo, Querétaro (MX).

(72) Inventores: TREJO-CÓRDOVA, Gabriel; Parque
Tecnológico Querétaro s/n, Sanfandila, 76703 Pedro
Escobedo, Querétaro (MX). DÁVALOS-BENÍTEZ,
Celina Elizabeth; Parque Tecnológico Querétaro s/n,
Sanfandila, 76703 Pedro Escobedo, Querétaro (MX).
MEAS-VONG, Yunny; Parque Tecnológico Querétaro
s/n, Sanfandila, 76703 Pedro Escobedo, Querétaro (MX).
ORTEGA-BORGES, Raúl Martín; Parque Tecnológico
Querétaro s/n, Sanfandila, 76703 Pedro Escobedo,
Querétaro (MX). RÍOS-ÁLVAREZ, Claudia; Parque

Tecnológico Querétaro s/n, Sanfandila, 76703 Pedro
Escobedo, Querétaro (MX).

(74) Mandatarios: BECERRIL-ORTA, Fernando et al.;
Leibnitz 117, PH1, Col. Anzures, Del. Miguel Hidalgo,
11590 México, D.F. (MX).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección nacional admisible): AE,
AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE,
KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

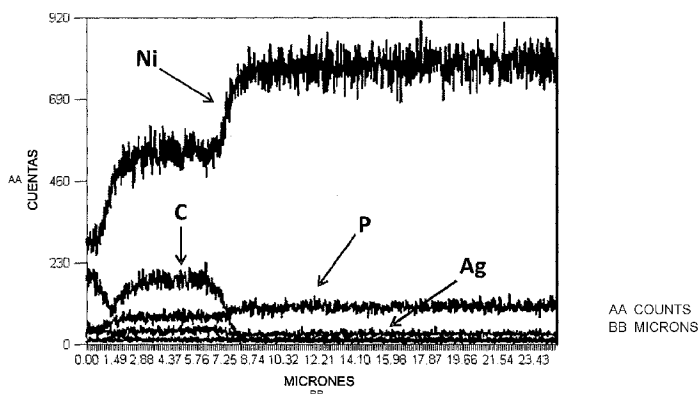
(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección regional admisible):
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ,
BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: ELECTROLYTIC BATH FOR PRODUCING ANTIBACTERIAL METAL COATINGS CONTAINING NICKEL, PHOSPHORUS AND NANOPARTICLES OF AN ANTIBACTERIAL METAL (NI-P-MANP'S)

(54) Título : BAÑO ELECTROLÍTICO PARA OBTENER RECUBRIMIENTOS METÁLICOS ANTIBACTERIALES NÍQUEL-FÓSFORO-NANOPARTÍCULAS DE METAL ANTIBACTERIAL (NI-P-MANP'S)

FIG. 1



(57) Abstract: The invention relates to the use of an electrolytic bath for electrodepositing metal composite coatings containing nickel, phosphorus and nanoparticles of metals with an antibacterial capacity, which inhibits the growth of bacteria such as *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, at least over 99% of the surface thereof. The method for producing an electrolytic bath which allows the formation of antibacterial coatings comprises the following steps: a) adding P3+ ions to an electrolytic bath containing dissolved Ni salts, b) adding to the electrolytic bath nanoparticles of metals having an antibacterial capacity suspended in a cationic surfactant, and c) electrodepositing the metal composite coating containing Ni, P and antibacterial metal by applying direct-current density. The incorporation of nanoparticles of metals having an antibacterial capacity into the matrix of the coating provides the coating with antibacterial characteristics.

(57) Resumen:

[Continúa en la página siguiente]



WO 2015/110851 A1



Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

La presente invención propone el uso de un baño electrolítico para electrodepositar recubrimientos compósitos metálicos Níquel-Fósforo-nanopartículas de metales con capacidad antibacterial, que inhibe el crecimiento de bacterias como *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*, al menos en 99% sobre su superficie. El método para formular un baño electrolítico que permita obtener recubrimientos antibacteriales contempla los siguientes pasos: a) Adicionar iones P^{3+} a un baño electrolítico que contenga sales de Ni disueltas, b) adicionar al baño electrolítico nanopartículas de metales con capacidad antibacterial suspendidas en un surfactante catiónico, c) Electrodeposición del recubrimiento compuesto metálico Ni-P-metal antibacterial aplicando densidad de corriente directa. La oclusión de nanopartículas de metales con capacidad antibacterial en la matriz del recubrimiento le confiere características antibacteriales.

**“BAÑO ELECTROLÍTICO PARA OBTENER RECUBRIMIENTOS METÁLICOS
ANTIBACTERIALES NÍQUEL-FÓSFORO-NANOPARTÍCULAS DE METAL
ANTIBACTERIAL (NI-P-MANP´S)”**

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con recubrimientos de Níquel (Ni) que contienen agentes metálicos antibacteriales ocluidos y dispersos homogéneamente en todo el recubrimiento, más específicamente, con la composición de un baño electrolítico para obtener un recubrimiento metálico antibacterial de Níquel-Fósforo-nanopartículas de metal antibacterial (Ni-P-MANP´s). Los recubrimientos metálicos incluyen recubrimientos electrodepositados decorativos para cuartos de baños, accesorios de cocina, pasamanos, carros de mandado, monedas, picaportes y otros productos altamente lustrosos donde la protección antibacterial sea necesaria.

OBJETIVOS DE LA INVENCION

El principal objetivo de la presente invención es el de proporcionar un baño electrolítico que permita obtener por electrodeposición recubrimientos compositos metálicos de Ni-P-MANP´s cuyas nanopartículas de metales antibacterial están ocluidas y dispersas homogéneamente en todo el recubrimiento.

El segundo objetivo de la presente invención es el de proporcionar recubrimientos metálicos antibacteriales (Ni-P-MANP´s) que prevengan e inhiban el crecimiento y/o eliminen bacterias de ambos tipos: Gram negativas como Escherichia coli y Gram positivas como Staphylococcus aureus, al menos en 99% sobre su superficie.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Como una contribución a la solución de los graves problemas de salud ocasionados por la transmisión de bacterias entre la población, actualmente muchos productos terminados incluyen en su composición agentes antimicrobianos. En la actualidad agentes antimicrobianos pueden ser encontrados en diversos productos de consumo, por ejemplo: jabones, productos de limpieza dental, desodorantes, productos de primeros auxilios, artículos de cocina, ropa, pinturas, lavadoras, aspiradoras, etc. En los ejemplos anteriores, los agentes antimicrobianos son incorporados fácilmente al producto, ya que son mezclados en las formulaciones para fabricar el producto.

En este mismo sentido, actualmente la industria exige ahora recubrimientos antimicrobianos en muchos productos con acabado metálico, ya que muchas

enfermedades se pueden transmitir de una persona a otra persona simplemente porque ambas personas tienen contacto con el mismo producto metálico. El producto metálico puede ser: la manija de una puerta, el mango del inodoro, contenedor de residuos, carritos de mandado, los pasamanos en el transporte público, utensilios de cocina, monedas, picaportes y otros productos que entran en contacto con los seres humanos. En los últimos años, en lo que se refiere a recubrimientos, la tendencia ha sido el desarrollo de recubrimientos metálicos y poliméricos con propiedades antibacteriales. Al respecto es conocido que agentes antibacteriales pueden ser adicionados a la superficie de diferentes metales como por ejemplo: láminas de acero inoxidable, recubrimientos de Cromo o recubrimientos de Zinc, utilizando la técnica de rociado térmico, como se describe en los documentos de patente WO 2010069104A1, US 2012/0225312A1 y WO 2012122666A1. Sin embargo el proceso de rociado térmico tiene la principal desventaja de su alto costo, adicionalmente de que algunas características del metal, tales como brillo y adherencia, son alteradas por la película antimicrobiana formada.

También se han desarrollado composiciones de resinas termoestables que contienen agentes antimicrobianos, para ser utilizados como materiales de recubrimientos para diversos metales, tales como: el hierro, aluminio, cobre y acero inoxidable, como se describe en los documentos de patente WO 2013052683A2, WO 2012158702A2, WO 2003043745A1 y WO 2013033802A1. Sin embargo, estas composiciones de resina incluyen materiales en partículas, tales como zeolitas y óxidos que pueden ser materiales no deseados en la superficie de los artículos, por ejemplo, artículos decorativos o funcionales, que tienen alta exigencia estética.

En el documento de patente WO 1999025898A1 utilizan un proceso simple para la formación de películas antimicrobianas. En este proceso, a partir de una solución con los componentes antimicrobianos, que pueden ser orgánicos o inorgánicos, se aplica una película delgada a la superficie del metal y se presuriza, sin calentamiento, para formar el recubrimiento antibacterial.

Otro proceso para formar recubrimientos antibacteriales es la electrodeposición: En el documento de patente WO 2009120784A2 utilizan la electrodeposición para fabricar recubrimientos antibacteriales formados por agentes orgánicos antibacteriales dispersos en la superficie del recubrimiento. Asimismo, en los documentos de patente EP 2438216A1 y EP 2522377A1, utilizan la electrodeposición como proceso para formar recubrimientos amorfos de Cobalto (Co) con propiedades antibacteriales. En el documento de patente WO 2012135107A2, electrodepositan una película de Plata (Ag) sobre acero inoxidable para formar materiales que pueden ser utilizados como implantes.

En este sentido metales como plata y cobre o sus óxidos, son considerados como agentes antimicrobianos y son conocidos como metales antibacteriales. Metales antibacteriales son aquellos cuyos iones metálicos tienen un efecto antibacterial y que preferencialmente son biocompatibles. Los metales antibacteriales biocompatibles preferidos incluyen: Plata (Ag), Oro (Au), Cobre (Cu), Platino (Au), Paladio (Pd) e Iridio (Ir) (metales nobles).

En el documento de patente WO 2004101014A2 depositan químicamente especies oxidadas de plata sobre una superficie, para formar recubrimientos antibacteriales con aplicación al desarrollo de material médico. Además, en el documento de patente WO 2007097790A1 depositan óxidos de plata como: AgO y Ag₂O, sobre superficies poliméricas, utilizando la técnica de deposición por ion plasma (IPD, por sus siglas en inglés "Ion Plasma Deposition").

Actualmente el mayor mercado sin explotar para la protección antimicrobiana está en el mercado altamente decorativo y en el acabado galvanizado, incluyendo, pero no limitado a accesorios de cuarto de baño, herrajes para puertas, carros de compra, pasamanos en el transporte público, accesorios de cocina tales como: parrillas de estufa, parrillas de refrigerador, parrillas de hornos, ollas, etc. Estos artículos son generalmente recubiertos con níquel, una aleación de zinc-níquel o bien con cromo.

En la presente invención se utilizó el proceso de electrodeposición para formar recubrimientos compuestos metálicos que contengan ocluido a un metal antibacterial, tales como plata o cobre, disperso homogéneamente en todo el recubrimiento. A diferencia de los otros procesos, descritos en las patentes referidas, que solamente forman una película del agente antibacterial sobre la superficie del recubrimiento, en esta invención el agente antibacterial, en este caso un metal antibacterial como los referidos anteriormente, está ocluido homogéneamente en la matriz metálica, formando parte del recubrimiento metálico. El recubrimiento compuesto metálico obtenido por el proceso de electrodeposición satisface los altos estándares estéticos requeridos para acabados decorativos incluyendo, pero no limitado a; brillo, alta resistencia a la corrosión, alta dureza. Así como la capacidad para prevenir e inhibir el crecimiento, y/o eliminar bacterias de ambos tipos: Gram negativas como *Escherichia coli* y Gram positivas como *Staphylococcus aureus*, al menos en 99% sobre su superficie.

En una realización preferida, los agentes antibacteriales ocluidos son nanopartículas de un metal antibacterial, preferentemente Plata o Cobre, y que se dispersan uniformemente en todo el espesor del recubrimiento compuesto metálico.

PROBLEMA TÉCNICO A RESOLVER

Los procesos actualmente conocidos como rociado térmico o incorporación de resinas, cambian las propiedades de las superficies como por ejemplo: brillo, resistencia al desgaste, adherencia. Estos procesos no incorporan las nanopartículas metálicas con efectos antibacteriales de forma homogénea en la composición del recubrimiento, sino que únicamente forman una película antibacterial sobre la superficie.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención consiste en un baño electrolítico para electrodepositar un compuesto metálico Níquel-Fósforo-nanopartículas de metal antibacterial (Ni-P-MANP's), comprendiendo sales tales como sulfamatos del ion Ni^{2+} a depositar, un agente amortiguador de pH, un ácido que contiene Fósforo y que permite la formación de la aleación Níquel-Fósforo (Ni-P) e incrementa la concentración de Fósforo en el compuesto metálico, además contiene nanopartículas de un metal antibacterial (MANP's), con tamaño promedio entre 10 y 100 nanómetros (nm) y que pueden ser nanopartículas de Plata (Ag) o de Cobre (Cu), la oclusión de las MANP's en la matriz metálica del recubrimiento le proporciona propiedades antibacteriales al recubrimiento compuesto metálico, y contiene además un surfactante que permite mantener estables a las MANP's en la suspensión y facilita su oclusión en la matriz metálica del compuesto durante la electrodeposición del ion metálico. Los recubrimientos compuestos obtenidos a partir del baño electrolítico tienen la capacidad para prevenir, inhibir y/o eliminar bacterias de ambos tipos: Gram negativas como *Escherichia coli* y Gram positivas como *Staphylococcus aureus*, al menos en 99% sobre su superficie.

La presente invención consistente en un baño electrolítico que permite obtener por electrodeposición recubrimientos compuestos metálicos de Ni-P-MANP's, fue desarrollada sobre la base de las siguientes consideraciones: las sales del ion metálico a depositar que pueden ser sulfamatos, tienen la función de proporcionar los iones de Ni^{2+} . Asimismo, un ácido a base de Fósforo (P^{3+}) tiene la función principal de formar la aleación Ni-P e incrementar la concentración de Fósforo en la composición del recubrimiento compuesto metálico Ni-P. Asimismo, la oclusión de las nanopartículas del metal antibacterial en la matriz metálica del recubrimiento le proporciona características antibacteriales. Un punto importante es que se utiliza un agente surfactante de tipo catiónico, que puede ser Hidrogenosulfato de cetil trimetil amonio, decil trimetil bromuro de amonio o dodecil sulfato de sodio, que estabiliza a las MANP's en la suspensión y les confiere una carga positiva, lo que favorece la oclusión de la nanopartículas en la matriz

metálica durante el proceso de electrodeposición, produciendo recubrimientos compósitos metálicos homogéneos en composición.

Los recubrimientos compósitos obtenidos a partir del baño electrolítico, tienen un contenido entre 1 y 4 mg/cm³ de MANP's en la matriz metálica, un contenido de Fósforo entre 25 y 70% y un contenido de Níquel entre 30 y 70%, dependiendo de las condiciones de electrodeposición.

Al realizar la evaluación de la capacidad antibacterial de los recubrimientos respecto a las bacterias *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli*, se procedió de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-109-SSA1-1994. Los resultados mostraron que los recubrimientos Ni-P-MANP's inhiben el crecimiento de la bacteria *Escherichia coli* entre el 98 y el 100% y para la bacteria *Staphylococcus aureus*, entre 71 y 100 % dependiendo de la concentración de nanopartículas de Plata (AgNP's) en el recubrimiento.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Las figuras que se anexan se explican de la siguiente manera:

Figura 1. Análisis de composición del recubrimiento de Ni-P-Ag, realizado sobre una muestra con corte transversal. El análisis fue realizado por energía dispersiva de rayos X acoplada a microscopía electrónica de barrido.

Figura 2. Análisis por microscopía electrónica de barrido sobre una muestra con corte transversa.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En la presente invención se utiliza un baño electrolítico que contiene:

- Iones Ni²⁺ a una concentración entre 300 y 500 g/L, siendo 400 g/L la concentración preferente. Los iones Ni²⁺ son adicionados a la solución electrolítica a partir de una sal soluble de Sulfamato de Níquel tetrahidratado (Ni(SO₃NH₂)₂·4H₂O) que es comercialmente disponible.
- Un ácido que contenga Fósforo, este ácido tiene como función proveer de iones Fósforo (P³⁺), para que durante la reacción de reducción el Fósforo reaccione con iones Ni²⁺ y se codepositen formando la aleación amorfa Níquel-Fósforo (Ni-P). Su concentración es del orden de 0.01 a 30.0 g/L, siendo 10.0 g/L la concentración preferente.
- Un agente antibacterial inorgánico, no tóxico y biocompatible con el medio ambiente durante todo el tiempo de uso. El agente antibacterial utilizado no afecta

el acabado estético del recubrimiento metálico electrodepositado. Los agentes antibacteriales contemplados para su uso en la formulación de la presente invención incluyen a los metales antibacteriales como: nanopartículas de Plata o Cobre, con tamaño entre 10 y 100 nanómetros, a una concentración entre 3.0 y 10 g/L, la concentración más adecuada depende de la densidad de corriente aplicada para la formación del recubrimiento. La oclusión en la matriz metálica de las nanopartículas de agente antibacterial, le da la característica de antibacterial al recubrimiento. Las nano-partículas de Plata o Cobre son comercialmente disponibles.

- Un agente amortiguador, con el propósito de controlar el pH de la solución. Este agente amortiguador es el Ácido Bórico (H_3BO_3) y su concentración es del orden de 8.5 a 45.0 g/L, siendo 9.5 g/L la concentración preferente.
- Un agente surfactante catiónico que tiene como función principal formar una suspensión estable con las nanopartículas del metal antibacterial. Además al ser un surfactante catiónico, le confiere una carga positiva a las nanopartículas, lo que facilita que estas nanopartículas sean atraídas electrostáticamente a la superficie del cátodo durante el proceso de electrodeposición, lo que favorece la oclusión de las nanopartículas en la matriz metálica, produciendo recubrimientos homogéneos en composición (ver figura 1). El agente surfactante utilizado no afecta el acabado estético del recubrimiento composito metálico electrodepositado. El agente surfactante considerado es de tipo catiónico y puede ser Hidrogenosulfato de cetil trimetil amonio, decil trimetil bromuro de amonio o dodecil sulfato de sodio. La concentración se encuentra entre 0.09 y 3.81 g/L, siendo 0.2 g/L la concentración preferente.
- Soluciones acuosas de Ácido Clorhídrico (HCl) al 5% en volumen o Hidróxido de Sodio (NaOH) al 5% en volumen, según sea el caso, a fin de ajustar el pH final a entre 2 y 5, preferentemente con un pH final de 3.0.

El baño electrolítico es controlado a una temperatura entre 30 y 50°C; resultados particularmente satisfactorios son obtenidos a 40°C.

El baño electrolítico puede ser operado en un intervalo de densidades de corriente de 0.01 a 0.05 A/cm². La densidad de corriente óptima para la operación del baño depende de la concentración empleada de MANP's.

La duración de la electrodeposición puede variar dependiendo de la composición del baño, de la densidad de corriente empleada y del espesor deseado del recubrimiento.

El sustrato metálico a ser recubierto puede ser electrificado catódicamente empleando una fuente de poder y ánodos solubles de Níquel.

El baño y método de la presente invención se caracteriza por su versatilidad, control simple, estabilidad y es particularmente adaptable para la obtención de recubrimientos compósitos metálicos antibacteriales (Ni-P-MANP's) en colgado sin importar la geometría de las piezas a recubrir.

MEJOR MANERA DE REALIZAR LA INVENCION

Con el propósito de ilustrar en la presente invención la composición del baño electrolítico para electrodepositar compósitos metálicos Ni-P-MANP's, se muestran los siguientes ejemplos. Los ejemplos son propuestos para ilustrar el método y no son las condiciones límite de la invención.

Ejemplo 1.

Se preparó una suspensión electrolítica (solución A) conteniendo 400 g/L de Sulfamato de Níquel tetrahidratado ($\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 9.5 g/L de Ácido Bórico (H_3BO_3), 10 g/L Ácido Fosforoso (H_3PO_3), 0.2 g/L Hidrogenosulfato de cetil trimetil amonio, 3.5 g/L de nanopartículas de Plata (AgNP's) con tamaño promedio de 60 nanómetros (nm). El pH del electrolito es ajustado a 3.0 utilizando una solución de Hidróxido de sodio (NaOH) al 5% en volumen. La suspensión electrolítica se controló a una temperatura de 40°C; como cátodo se utilizó una placa de acero AISI 1018 y como ánodo, un ánodo soluble de Níquel.

A partir de la solución anterior se formaron tres recubrimientos Ni-P-AgNP's (recubrimientos 1, 2 y 3) aplicando tres diferentes valores de densidad de corriente (A/cm^2), utilizando como cátodo, placas de acero AISI 1018, con un área expuesta de 15 cm^2 , de acuerdo a lo señalado en la Tabla 1. Los recubrimientos fueron hechos por triplicado.

Tabla 1

Condiciones de operación del baño electrolítico

No. de recubrimiento Ni-P-AgNP's	Temperatura (°C)	pH del electrolito	Densidad de corriente aplicada (A/cm^2)	Espesor promedio del recubrimiento obtenido (μm)
1	40	3.0	0.010	15
2	40	3.0	0.016	15
3	40	3.0	0.021	15

Los recubrimientos obtenidos fueron adherentes y con brillo. La concentración de plata en los recubrimientos se determinó utilizando la técnica de análisis conocida como espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo "ICP" (por sus siglas en inglés, Inductively Coupled Plasma) y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

El análisis microbiológico se realizó conforme a la Norma Oficial Mexicana NOM-109-SSA1-1994, de manera inicial y para tiempos de contacto de 30, 60 y 120 minutos (min) entre el recubrimiento Ni-P-AgNP's y soluciones contaminadas con *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*. La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos en Unidades Formadoras de Colonias (UFC).

Tabla 2
Resultados de Concentración de AgNP's y
del efecto antibacterial en los recubrimientos finales

No. de recubrimiento Ni-P-AgNP's	Concentración AgNP's (mg/cm ³) en el recubrimiento	Cantidad de bacterias(UFC) de <i>Staphylococcus aureus</i> por tiempo de contacto				Cantidad de bacterias (UFC) de <i>Escherichia coli</i> por tiempo de contacto			
		Inicial 0 min	30 min	60 min	120 min	Inicial 0 min	30 min	60 min	120 min
1	2.06	64	3	2	1	159	5	3	1
2	1.54	64	5	5	1	159	15	5	1
3	1.86	64	18	3	2	159	13	2	3

Ejemplo 2.

Se preparó una suspensión electrolítica (solución A) conteniendo 400 g/L de Sulfamato de Níquel tetrahidratado ($\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 9.5 g/L de Ácido Bórico (H_3BO_3), 10 g/L Ácido Fosforoso (H_3PO_3), 0.2 g/L Hidrogenosulfato de cetil trimetil amonio, 7.0 g/L de nanopartículas de Plata (AgNP's) con tamaño promedio de 60 nanómetros (nm). El pH del electrolito es ajustado a 3.0 utilizando una solución de Hidróxido de sodio (NaOH) al 5% en volumen. La suspensión electrolítica es controlada a una temperatura de 40°C; como cátodo se utilizó una placa de acero AISI 1018 y como ánodo, un ánodo soluble de Níquel.

A partir de la solución anterior se formaron dos recubrimientos Ni-P-AgNP's (recubrimientos 4 y 5), aplicando dos diferentes valores de densidad de corriente (A/cm²),

utilizando como cátodo, placas de acero AISI 1018, con un área expuesta de 15 cm², de acuerdo a lo señalado en la Tabla 3. Los recubrimientos fueron hechos por triplicado.

Tabla 3
Condiciones de operación del baño electrolítico

No. de recubrimiento Ni-P-AgNP's	Temperatura (°C)	pH del electrolito	Densidad de corriente aplicada (A/cm ²)	Espesor promedio del recubrimiento obtenido (µm)
4	40	3.0	0.013	15
5	40	3.0	0.021	15

Los recubrimientos obtenidos fueron adherentes y con brillo. La concentración de plata en los recubrimientos se determinó utilizando la técnica de análisis conocida como espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo "ICP" (por sus siglas en inglés, Inductively Coupled Plasma) y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.

El análisis microbiológico se realizó conforme a la Norma Oficial Mexicana NOM-109-SSA1-1994, de manera inicial y para tiempos de contacto de 30, 60 y 120 minutos (min) entre el recubrimiento Ni-P-AgNP's y soluciones contaminadas con *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*. La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos en Unidades Formadoras de Colonias (UFC).

Tabla 4
Resultados de Concentración de AgNP's y del efecto antibacterial en los recubrimientos finales

No. de recubrimiento Ni-P-AgNP's	Concentración AgNP's (mg/cm ³) en el recubrimiento	Cantidad de bacterias(UFC) de <i>Staphylococcus aureus</i> por tiempo de contacto				Cantidad de bacterias (UFC) de <i>Escherichia coli</i> por tiempo de contacto			
		Inicial 0 min	30 min	60 min	120 min	Inicial 0 min	30 min	60 min	120 min
4	2.43	64	13	3	3	159	7	1	0
5	2.89	64	7	4	2	159	12	1	1

Ejemplo 3.

Se preparó una suspensión electrolítica (solución A) conteniendo 400 g/L de Sulfamato de Níquel tetrahidratado ($\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 9.5 g/L de Ácido Bórico (H_3BO_3), 10 g/L Ácido Fosforoso (H_3PO_3), 0.2 g/L Hidrogenosulfato de cetil trimetil amonio, 10 g/L de nanopartículas de Plata (AgNP's) con tamaño promedio de 60 nanómetros (nm). El pH del electrolito es ajustado a 3.0 utilizando una solución de Hidróxido de sodio (NaOH) al 5% en volumen. La suspensión electrolítica es controlada a una temperatura de 40°C; como cátodo se utilizó una placa de acero AISI 1018 y como ánodo, un ánodo soluble de Níquel.

A partir de la solución anterior se formaron dos recubrimientos Ni-P-AgNP's (recubrimientos 6 y 7) aplicando dos diferentes valores de densidad de corriente (A/cm^2), utilizando como cátodo, placas de acero AISI 1018, con un área expuesta de 15 cm^2 , de acuerdo a lo señalado en la Tabla 5. Los recubrimientos fueron hechos por triplicado.

Tabla 5

Condiciones de operación del baño electrolítico

No. de recubrimiento Ni-P-AgNP's	Temperatura (°C)	pH del electrolito	Densidad de corriente aplicada (A/cm^2)	Espesor promedio del recubrimiento obtenido (μm)
6	40	3.0	0.013	15
7	40	3.0	0.016	15

Los recubrimientos obtenidos fueron adherentes y con brillo. La concentración de plata en los recubrimientos fue determinada utilizando la técnica de análisis conocida como espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo "ICP" (por sus siglas en inglés, Inductively Coupled Plasma) y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.

El análisis microbiológico se realizó conforme a la Norma Oficial Mexicana NOM-109-SSA1-1994, de manera inicial y para tiempos de contacto de 30, 60 y 120 minutos (min) entre el recubrimiento Ni-P-AgNP's y soluciones contaminadas con *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*. La Tabla 6 muestra los resultados obtenidos en Unidades Formadoras de Colonias (UFC).

Tabla 6
 Resultados de Concentración de AgNP's y
 del efecto antibacterial en los recubrimientos finales

No. de recubrimiento Ni-P-AgNP's	Concentración AgNP's (mg/cm ³) en el recubrimiento	Cantidad de bacterias(UFC) de <i>Staphylococcus aureus</i> por tiempo de contacto				Cantidad de bacterias (UFC) de <i>Escherichia coli</i> por tiempo de contacto			
		Inicial 0 min	30 min	60 min	120 min	Inicial 0 min	30 min	60 min	120 min
6	3.33	64	1	0	2	159	3	3	2
7	2.83	64	7	1	2	159	3	0	2

Por lo anterior expuesto, la presente invención propone la composición de un baño electrolítico que utilizando el proceso de electrodeposición pueda aplicarse sobre sustratos metálicos electrificados para obtener un recubrimiento compuesto metálico Ni-P-MANP's de composición homogénea en todo el espesor del recubrimiento y con capacidad para prevenir o inhibir el crecimiento y/o eliminar bacterias de ambos tipos: Gram negativas como *Escherichia coli* y Gram positivas como *Staphylococcus aureus*, al menos en 99% sobre su superficie.

La presente invención ha sido descrita suficientemente como para que una persona con conocimientos medios en la materia pueda reproducirlo y obtener los resultados que mencionamos en la presente invención. Sin embargo, cualquier persona hábil en el campo de la técnica que compete el presente invento puede ser capaz de hacer modificaciones no descritas en la presente solicitud, no obstante, si para la aplicación de estas modificaciones en composición, se requiere la materia reclamada en las siguientes reivindicaciones, dichas composiciones deberán ser comprendidas dentro del alcance de la presente invención.

NOVEDAD DE LA INVENCION**REIVINDICACIONES**

Habiendo descrito el invento se considera como una novedad y se reclama por tanto como propiedad, lo contenido en las siguientes cláusulas.

1. La composición del baño electrolítico para electrodepositar el composito metálico Níquel-Fósforo-nanopartículas de metal antibacterial (Ni-P-MANP's), del tipo que comúnmente comprende la fuente de iones a depositar y sales para hacer conductor el baño electrolítico, caracterizada porque dicha fuente de iones a depositar son sales de Sulfamato de Níquel tetrahidratado ($\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Ácido Fosforoso (H_3PO_3) y nanopartículas de metal antibacterial, siendo sus aditivos un agente amortiguador de pH y un agente surfactante, teniendo el baño electrolítico un pH entre 2 y 5.

2. La composición del baño electrolítico para electrodepositar el composito metálico Níquel-Fósforo-nanopartículas de metal antibacterial (Ni-P-MANP's), tal y como se reclama en la reivindicación anterior, caracterizada porque la fuente de iones Ni^{2+} es el sulfamato de níquel tetrahidratado ($\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) en una concentración de 300 a 500 g/L, siendo la concentración preferente de 400 g/L.

3. La composición del baño electrolítico para electrodepositar el composito metálico Níquel-Fósforo-nanopartículas de metal antibacterial (Ni-P-MANP's), tal y como se reclama en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizada porque el Ácido Fosforoso (H_3PO_3) se encuentra en una concentración de entre 0.01 a 30.0 g/L, siendo la concentración preferente de 10.0 g/L.

4. La composición del baño electrolítico para electrodepositar el composito metálico Níquel-Fósforo-nanopartículas de metal antibacterial (Ni-P-MANP's), tal y como se reclama en las reivindicación 1 a 3, caracterizada porque el metal antibacterial pueden ser nanopartículas de Plata o de Cobre en una concentración entre 3.0 y 10 g/L.

5. La composición del baño electrolítico para electrodepositar el composito metálico Níquel-Fósforo-nanopartículas de metal antibacterial (Ni-P-MANP's), tal y como se reclama en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el tamaño de las nanopartículas de metal antibacterial se encuentra entre 10 a 100 nanómetros, siendo el tamaño preferente de 60 nanómetros.

6. La composición del baño electrolítico para electrodepositar el composito metálico Níquel-Fósforo-nanopartículas de metal antibacterial (Ni-P-MANP's),

tal y como se reclama en las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el agente amortiguador de pH es el Ácido Bórico (H_3BO_3).

7. La composición del baño electrolítico para electrodepositar el composito metálico Níquel-Fósforo-nanopartículas de metal antibacterial (Ni-P-MANP's), tal y como se reclama en las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el Ácido Bórico (H_3BO_3) se encuentra en una concentración de entre 8.5 a 45.0 g/L, siendo la concentración preferente de 9.5 g/L.

8. La composición del baño electrolítico para electrodepositar el composito metálico Níquel-Fósforo-nanopartículas de metal antibacterial (Ni-P-MANP's), tal y como se reclama en las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque el agente surfactante considerado es de tipo catiónico y puede ser Hidrogenosulfato de cetil trimetil amonio, decil trimetil bromuro de amonio o dodecil sulfato de sodio.

9. La composición del baño electrolítico para electrodepositar el composito metálico Níquel-Fósforo-nanopartículas de metal antibacterial (Ni-P-MANP's), tal y como se reclama en las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el agente surfactante se encuentra en una concentración de entre 0.09 y 3.81 g/L, siendo la concentración preferente de 0.2 g/L.

FIG. 1

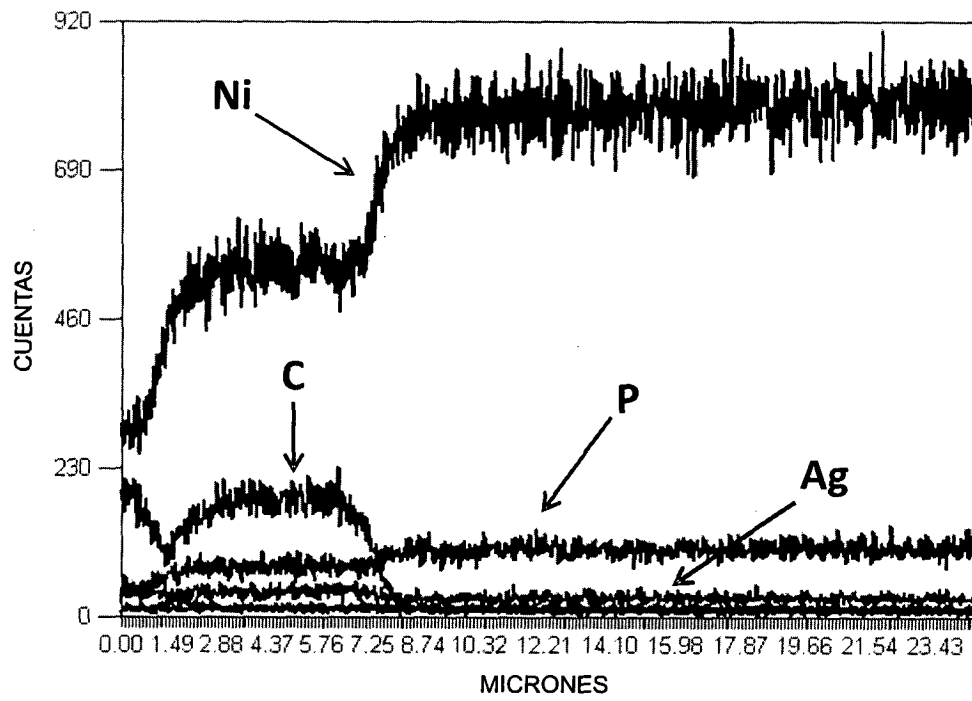
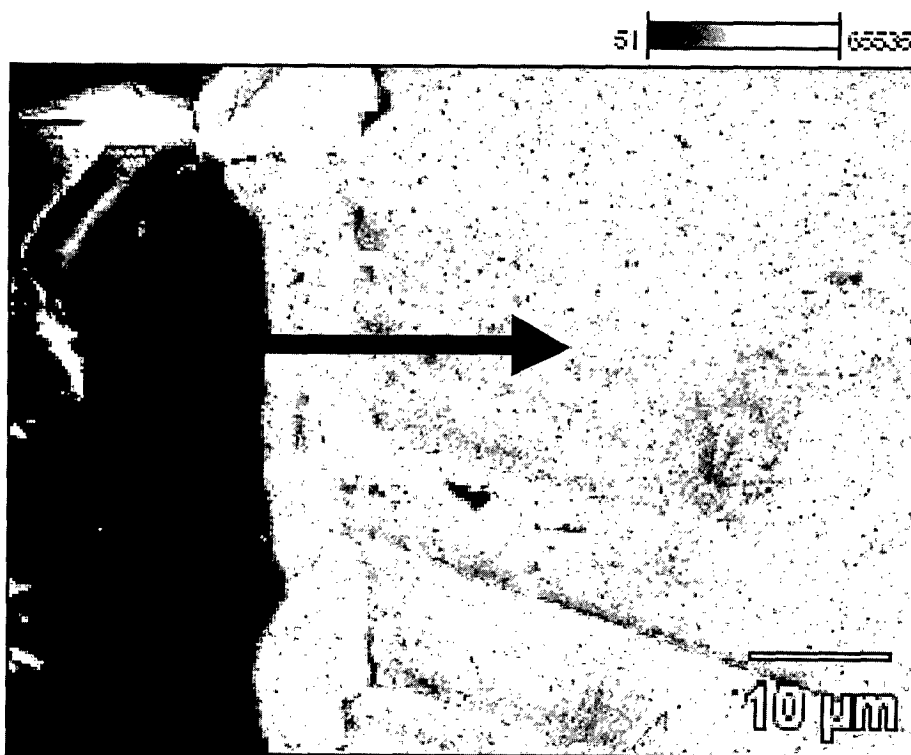


FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2014/000057

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C25D, A61L, C22C, B82Y

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ZHAO, QI, et al. "Antibacterial characteristics of electroless plating Ni-P-TiO ₂ coatings." Applied Surface Science, 2013, vol. 274, p. 101-104; paragraphs 1-2.	1-9
A	ALIREZAEI, S., et al. "Novel investigation on nanostructure Ni-P-Ag composite coatings." Applied Surface Science, 2012, vol. 261, p. 155-158; paragraph 2.	1-9
A	WANG HONG-YANG, ZHOU SU-MIN "Composition and properties of Ni-P(Ag-ZrP) antibacterial composite coating" Corrosion Science and Protection Technology March 2006 vol.18 n°2; abstract.	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search
28/08/2014

Date of mailing of the international search report
(03/09/2014)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
V. Balmaseda Valencia

Telephone No. 91 3493048

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2014/000057

C (continuation).		
DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LIN, C. S., et al. "Electrodeposition of nickel-phosphorus alloy from sulfamate baths with improved current efficiency." Journal of The Electrochemical Society, 2006, vol. 153, n°6, p. C387-C392; page C387.	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2014/000057

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D3/12 (2006.01)

A61L31/08 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

C22C19/03 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/IB2014/000057

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C25D, A61L, C22C, B82Y

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	ZHAO, QI, et al. "Antibacterial characteristics of electroless plating Ni-P-TiO ₂ coatings." Applied Surface Science, 2013, vol. 274, p. 101-104; apartados 1-2.	1-9
A	ALIREZAEI, S., et al. "Novel investigation on nanostructure Ni-P-Ag composite coatings." Applied Surface Science, 2012, vol. 261, p. 155-158; apartado 2.	1-9
A	WANG HONG-YANG, ZHOU SU-MIN "Composition and properties of Ni-P(Ag-ZrP) antibacterial composite coating" Corrosion Science and Protection Technology Marzo 2006 vol.18 nº2; abstract.	1-9

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
28/08/2014

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
03 de Septiembre de 2014 03/09/2014

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
V. Balmaseda Valencia

Nº de teléfono 91 3493048

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/IB2014/000057

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	LIN, C. S., et al. "Electrodeposition of nickel-phosphorus alloy from sulfamate baths with improved current efficiency." Journal of The Electrochemical Society, 2006, vol. 153, n°6, p. C387-C392; página C387.	1-9

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C25D3/12 (2006.01)

A61L31/08 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

C22C19/03 (2006.01)