IMPI
INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

(11) **MX 2015005364 A**

(12) **SOLICITUD de PATENTE**

(43) Fecha de publicación: **24/10/2016**
(51) Int. Cl: ***C25D 3/22*** *(2006.01)*

(22) Fecha de presentación: **23/04/2015**
(21) Número de solicitud: **2015005364**

(71) Solicidante:
CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.C.
Parque Tecnológico Querétaro S/N 76703 PEDRO ESCOBEDO Queretaro MX

(72) Inventor(es):
YUNNY MEAS VONG
Parque Tecnológico Querétaro PEDRO ESCOBEDO Queretaro 76703 MX
GABRIEL TREJO CORDOVA
RAÚL MARTÍN ORTEGA BORGES

(74) Representante:
CLAUDIA RÍOS ÁLVAREZ
Camino a los Olvera No.44 Corregidora Queretaro 76904 MX

(54) Título: **BAÑO ELECTROLÍTICO PARA OBTENER RECUBRIMIENTOS COMPOSITOS METÁLICOS ANTIBACTERIALES ZINC-PARTÍCULAS METÁLICAS ANTIBACTERIALES (ZN/PMA).**

(54) Title: **ELECTROLYTIC BATH FOR PRODUCING ANTIBACTERIAL METAL COMPOSITE COATINGS OF ANTIBACTERIAL ZINC METAL PARTICLES (ZN/PMA).**

(57) Resumen

La presente invención propone el uso de un baño electrolítico para electrodepositar recubrimientos compositos metálicos Zinc-partículas de metales con capacidad antibacterial, que inhibe el crecimiento de bacterias como Escherichia coli y Staphylococcus aureus, al menos en 87% sobre su superficie. El método para formular un baño electrolítico que permita obtener recubrimientos antibacteriales contempla los siguientes pasos: a) A un baño electrolítico que contenga, ácido bórico, cloruros, polietilenglicol, bencilidenacetona, benzoato de sodio, trietanolamina y sales de Zn^{2}+ disueltas, adicionar partículas de metales con capacidad antibacterial suspendidas en un surfactante catiónico, b) electrodeposición del recubrimiento composito metálico Zinc-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.

(57) Abstract

The invention relates to the use of an electrolytic bath for electro-depositing metal composite coatings with zinc particles of metals with antibacterial capacity, which inhibits the growth of bacteria such as Escherichia coli and Staphylococcus aureus, at least by 87% over the surface. The method for formulating an electrolytic bath that permits the production of antibacterial coatings involves the following steps: a) an electrolytic bath, containing boric acid, chlorides, polyethylene glycol, benzylideneacetone, sodium benzonate, triethanolamine and dissolved Zn2+ salts, adding metal particles with antibacterial capacity suspended in a cationic surfactant; b) electro-depositing the antibacterial zinc-metal metal composite coating, applying direct current density. The occlusion of metal nanoparticles with antibacterial capacity in the matrix of the coating provides the same with antibacterial characteristics.

SE
23 ABR. 2015
RECIBIDO

BAÑO ELECTROLÍTICO PARA OBTENER RECUBRIMIENTOS COMPOSITOS METÁLICOS ANTIBACTERIALES ZINC-PARTÍCULAS METÁLICAS ANTIBACTERIALES (Zn/PMA)

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se relaciona con recubrimientos de Zinc (Zn) 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 Zinc-partículas metálicas antibacteriales (Zn/PMA). Los recubrimientos metálicos incluyen recubrimientos electrodepositados decorativos para cuartos de baños, accesorios de cocina, pasamanos, carros de mandado y otros productos altamente lustrosos donde la protección antibacterial sea necesaria; con la particularidad de que los recubrimientos de Zinc no producen alergias como las que pudieran presentarse con los recubrimientos de Níquel.

OBJETIVOS DE LA INVENCION

El principal objetivo de la presente invención es proporcionar un baño electrolítico que permita obtener recubrimientos compositos metálicos de Zn-PMA por electrodeposición, cuyas partículas de metales antibacterial (PMA) están ocluidas y dispersas homogéneamente en el recubrimiento.

El segundo objetivo de la presente invención es evitar alergias que se han reportado en otro tipo de recubrimientos metálicos como es el caso de los recubrimientos de Níquel.

El tercer objetivo de la presente invención es proporcionar recubrimientos compositos de Zinc-Partículas metálicas antibacteriales (Zn/PMA) 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 87% sobre su superficie.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Los datos epidemiológicos de Europa, Norteamérica y Australia indican que las bacterias y los virus causan la propagación de un porcentaje significativo de las enfermedades de transmisión de una persona a otra. Una vía por la que se transmiten las bacterias o los virus es a través del contacto directo con superficies metálicas contaminadas; por ejemplo, los carros de compras de supermercado, pasamanos en los autobuses, estructuras metálicas de parques recreativos, etc. De hecho, los carritos de compras de supermercado y pasamanos de autobús están entre los cinco sitios más contaminados por bacterias heterótrofas. Estas estructuras generalmente se fabrican de acero con algún recubrimiento metálico, tal como Cromo (Cr), Níquel (Ni) o Zinc (Zn).

Es ampliamente conocido que los recubrimientos de Zn son los más utilizados para proteger las superficies de acero, puesto que son más resistentes a la corrosión ambiental que el propio sustrato de acero.

Por otra parte, como señala H. Korai, en "Current situation and future of inorganic antimicrobial agent", J. Inorg. Mater. Jpn. 6 (1999) 428-436; en los últimos años los agentes antibacteriales inorgánicos han atraído la atención de los investigadores debido a su resistencia térmica y la persistencia de sus efectos antibacteriales en comparación con los agentes antibacteriales orgánicos.

23 AGO. 2016

De acuerdo con lo expuesto por N. Grier, en "Silver and its compounds, In: Lea and Febiger (Eds), Disinfection, Sterilization and Preservation, Block SS", Philadelphia, 1993, pp 375-389; desde el siglo XIX, se han utilizado algunos compuestos a base de plata (Ag) para diversas aplicaciones antibacteriales, por ejemplo, la plata coloidal se ha utilizado en la antisepsia de la herida y, en combinación con sales de citrato, para el tratamiento de infecciones de la piel; también es el caso del nitrato de plata que se ha empleado desde hace casi 100 años para el tratamiento de la oftalmia del recién nacido. Por tal razón, actualmente las nanopartículas de plata se utilizan en numerosas aplicaciones físicas, biológicas y farmacéuticas.

Las propiedades antibacteriales de las partículas de plata contra las bacterias Gram-negativas y Gram-positivas han sido ampliamente demostradas por diversos autores como D.G. Ahearn, et. al., en "Adherence of organisms to silver-coated surfaces", J. Ind. Microbiol. 15 (1995) 372-376; Hyung-Jun Jeon, et. al., en "Preparation and antibacterial effects of Ag-SiO_2 thin films by sol-gel method", Biomaterials 24 (2003) 4921-4928; L. Zhao, et. al., en "Antibacterial nano-structured titania coating incorporated with silver nanoparticles", Biomaterials 32 (2011) 5706-5716; P.J. Kelly, et. al., en "A study of the antimicrobial and tribological properties of TiN/Ag nanocomposite coatings", Surf. Coat. Technol. 204 (2009) 1137-1140 y I. Sondi and B. Salopek-Sondi, en "Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria", J. Colloid Interface Sci. 275 (2004) 177-182; entre otros.

Por esta razón, las partículas de plata (AgPs) se utilizan en una gran variedad de aplicaciones, tales como la fabricación de ropa deportiva, lavadoras, material de envasado de alimentos, y de forma importante, en el campo médico como agentes bactericidas y terapéuticos.

SE
23 ABR. 2015
RECIBIDO
QUERÉTARO

Las AgPs también se utilizan en la fabricación de dispositivos dentales, como recubrimientos bactericidas en filtros de agua y como agentes antibacteriales en el aire, aerosoles desinfectantes, almohadas, respiradores, calcetines, toallitas húmedas, detergentes, jabones, champús, pastas de dientes y muchos otros productos de consumo. Las AgPs también se utilizan como agentes antibacteriales en muchos lugares públicos en China como estaciones de tren y ascensores, en donde se afirma que han demostrado una buena actividad antibacterial.

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.

En la presente invención se utilizó el proceso de electrodeposición para formar recubrimientos compositos 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 o bien tienen el problema de aglomeración de partículas, en esta invención el agente antibacterial, en este caso partículas de plata (AgP´s), están ocluidas homogéneamente en la matriz metálica, formando parte del recubrimiento metálico. El recubrimiento composito 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 87% sobre su superficie.

SE
SECRETARÍA DE ECONOMÍA
23 ABR. 2015
RECIBIDO
QUERÉTARO

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

SE
SECRETARÍA DE ECONOMÍA
23 ABR. 2015
RECIBIDO
OFICIALÍA DE PARTES

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 que inhiben el crecimiento de bacterias o bien las matan 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 Ag_2O, sobre superficies poliméricas, utilizando la técnica de deposición por ion plasma (IPD, por sus siglas en ingles "Ion Plasma Deposition").

Por otra parte, M.K.Punith Kumar y CH. Srivastava (2013) en "Morphological and electrochemical characterization of electrodeposited Zn-Ag nanoparticle composite coatings, Materials characterization 85 (2013) 82-91", reportan la codeposición de nanopartículas de Ag en una matriz de Zinc, con la finalidad de incrementar la resistencia a la corrosión del recubrimiento de Zinc; sin embargo, como textualmente mencionan existe una aglomeración de las nanopartículas de plata que influye en la morfología de la superficie.

SE
23 ABR. 2015

En la presente invención, las propiedades antibacteriales de partículas de plata (AgPs) se combinan con la capacidad protectora de recubrimientos de Zn para formar recubrimientos compositos Zn/AgPs, en donde las partículas de plata se ocluyen en la matriz de recubrimiento de metal de zinc sin perder sus propiedades antibacteriales, formando así parte del recubrimiento en lugar de una película superficial; de esta manera, se forman recubrimientos metálicos higiénicos. La combinación de las propiedades antibacteriales de partículas de plata (AgPs) con la capacidad protectora de los recubrimientos de Zn, permite la posibilidad de un número de nuevas aplicaciones para recubrimientos compositos de Zn/AgPs en el campo biomédico, en el procesamiento de alimentos, entre otros.

En el documento de patente MX/a/2014/004215, se describe un baño electrolítico para electrodepositar un composito 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 además contiene nanopartículas de un metal antibacterial (MANP´s). Si bien se ha podido lograr la oclusión homogénea de nanopartículas de plata en recubrimientos metálicos de Níquel; al adaptar la composición del baño electrolítico propuesta en dicho documento de patente a los baños de zinc, se obtienen recubrimientos opacos (no brillantes) que presentan orificios o imperfecciones causadas por la aglomeración de las partículas en su superficie.

SE
SECRETARÍA DE ECONOMÍA
23 ABR. 2015
RECIBIDO

PROBLEMA TÉCNICO A RESOLVER

Los procesos actualmente conocidos como rociado térmico, incorporación de resinas e incluso el proceso de electrodeposición, cambian las propiedades de las superficies como por ejemplo: brillo, resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión, adherencia, fragilidad. Además, aún no se resuelve el problema de lograr una dispersión homogénea en los baños electrolíticos de zinc ácido que permita la incorporación homogénea de las partículas metálicas con efectos antibacteriales de forma homogénea en la composición de los recubrimientos electrolíticos de zinc ácido, debido a que las partículas de plata se aglomeran, depositándose sobre la superficie del sustrato a manera de gránulos. Por esta razón los recubrimientos obtenidos mediante este proceso son opacos y con imperfecciones en la superficie.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención consiste en un baño electrolítico para electrodepositar un composito metálico Zinc-partículas metálicas antibacteriales (Zn-PMA), comprendiendo sales tales como cloruros del ion Zn^{2+} a depositar, un agente amortiguador de pH, además contiene Partículas del Metal Antibacterial (PMA), con tamaño promedio entre 10 y 100 nanómetros (nm), y que pueden ser partículas de Plata (Ag) o de Cobre (Cu), la oclusión de las PMA en la matriz metálica del recubrimiento le confiere propiedades antibacteriales al recubrimiento composito metálico y contiene además un surfactante que permite mantener estables a las PMA en la suspensión, lo que facilita su oclusión en la matriz metálica del composito durante la electrodeposición del ion metálico.

SE
23 ABR. 2005

Los recubrimientos compositos 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 87% sobre su superficie.

La presente invención consistente en un baño electrolítico que permite obtener por electrodeposición recubrimientos compositos metálicos de Zn-PMA, fue desarrollada sobre la base de las siguientes consideraciones: las sales del ion metálico a depositar que pueden ser cloruros, tienen la función de proporcionar los iones de Zn^{2+}. Asimismo, la oclusión de las Partículas del Metal Antibacterial (PMA) 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 Cetil Trimetil Amonio de Hidrogenosulfato (CTAHS), Cetil Trimetil Bromuro de Amonio (CTAB), Cetil Piridim Bromuro (CPBR) o Cetil Piridim Cloruro (CTCL), que estabiliza a las PMA´s en la suspensión y les confiere una carga positiva, lo que favorece la oclusión de la partículas en la matriz metálica durante el proceso de electrodeposición produciendo recubrimientos compositos metálicos homogéneos en composición.

Los recubrimientos compositos obtenidos a partir del baño electrolítico, tienen un contenido entre 2.6 y 14.1 mg/cm^3 de PMA en la matriz metálica y un contenido de Zinc entre 97.4 y 85.9%, 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.

SE
SECRETARÍA DE ECONOMÍA
23 ABR. 2015
RECIBIDO
QUERÉTARO

Los resultados mostraron que los recubrimientos Zn-PMA inhiben el crecimiento de la bacteria *Escherichia coli* entre el 87 y el 97% y para la bacteria *Staphylococcus aureus*, entre 87 y 96 % dependiendo de la concentración de Partículas Metálicas Antibacteriales (PMA) en el recubrimiento.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

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

- Iones Zn^{2+} en una concentración entre 50 y 300 g/L, siendo 85 g/L la concentración preferente. Los iones Zn^{2+} son adicionados a la solución electrolítica a partir de una sal soluble de Cloruro de Zinc hexahidratado ($ZnCl_2 \cdot 6H_2O$) que es comercialmente disponible.
- Cloruro de potasio, que actúa como sal conductora se encuentra en concentraciones de 200 a 220 g/L, siendo la concentración preferida 208 g/L. El pH final es ajustado a 5.0, preferentemente empleando ácido clorhídrico o hidróxido de sodio, según sea el caso. El baño electrolítico es controlado a una temperatura entre 21 y 35°C; obteniendo resultados particularmente satisfactorios a 25°C.
- 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 25.0 g/L la concentración preferente.
- Un agente antibacterial inorgánico, no toxico 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.

SE
REGISTRO
QUERÉTARO

Los agentes antibacteriales contemplados para su uso en la formulación de la presente invención incluyen a los metales antibacteriales como: partículas de Plata o Cobre, con tamaño entre 10 y 100 nanómetros, a una concentración entre 3.0 y 10 g/L; en donde 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 partículas de Plata o Cobre son comercialmente disponibles.

- Un compuesto polimérico polietoxilado que actúa como nivelador, con la siguiente fórmula estructural:

$$HO — (CH_2 — CH_2 — O)_n — H$$

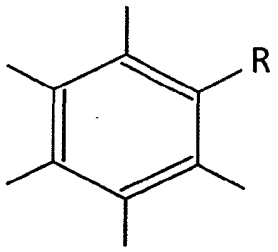
El peso molecular del compuesto polimérico polietoxilado puede variar entre 400 y 20,000 gramos/mol. Los niveladores son aditivos primarios cuya función es que el baño permita la obtención de depósitos lisos. Son utilizados en los baños en una cantidad efectiva para obtener el brillo deseado.

La ausencia de compuestos polietoxilados en la composición del baño electrolítico provoca la obtención de depósitos quemados (oscuros), de morfología dendrítica, porosos y poco adherentes.

En una de las modalidades preferidas, el polímero polietoxilado es el polietilenglicol con un peso molecular entre 1,000 y 8,000 g/mol. Las concentraciones de este componente pueden variar de entre 1 y 5 g/L, siendo 1.5 g/L la concentración preferente.

- Adicionalmente contiene como aditivo abrillantador, una cetona aromática insaturada, con la siguiente fórmula estructural:

SE
SECRETARÍA DE ECONOMÍA
23 ABR. 2005
REGISTRADO
QUERÉTARO



Donde R es: ($-CH=CH-CO-CH_3$).

El abrillantador es un aditivo cuya función es refinar el tamaño de grano de los depósitos y permite obtener depósitos suaves en textura. El abrillantador es empleado en los baños electrolíticos en una cantidad efectiva para disminuir el tamaño de grano de los depósitos.

En una de las modalidades preferidas la cetona aromática insaturada es la bencilidenacetona con una concentración de 0.01 a 2 g/L, siendo 0.20 g/L la concentración preferente.

- El uso de otros aditivos comunes en los baños ácidos de zinc también es necesario; entre estos aditivos se encuentran el benzoato de sodio en concentraciones de 0.5 a 1.75 g/L, siendo 0.75 g/L, la concentración preferente y la trietanolamina en concentraciones de 1.5 a 4.8 g/L, siendo 2.80 g/L la concentración preferente. La función del benzoato de sodio es mixta ya que contribuye a la obtención de depósitos brillantes y evita la pasivación del ánodo. Su ausencia en los baños de depósito causa una pérdida de brillo en los depósitos y la formación de una capa oscura sobre el ánodo debido a la acumulación de productos de oxidación. La trietanolamina funciona como abrillantador, obteniéndose depósitos más brillantes cuando se utiliza a una concentración efectiva.

- Un agente surfactante catiónico que tiene como función principal formar una suspensión estable con las partículas del metal antibacterial; además, al ser un surfactante catiónico, le confiere una carga positiva a las partículas, lo que facilita que estas partículas sean atraídas electrostáticamente a la superficie del cátodo durante el proceso de electrodeposición, y favorece la oclusión de las partículas en la matriz metálica, produciendo recubrimientos homogéneos en composición. 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 Cetil Trimetil Amonio de Hidrogenosulfato (CTAHS), Cetil Trimetil Bromuro de Amonio (CTAB), Cetil Piridim Bromuro (CPBR) o Cetil Piridim Cloruro (CTCL). La concentración se encuentra entre 0.05 y 50 mM, siendo 0.1 mM la concentración preferente.

  Mediante la adecuada combinación de surfactante y nanopartículas de metal antibacterial se logró el efecto químico que permite estabilizar la suspensión de partículas de plata en el baño electrolítico, y obtener recubrimientos compositos suaves, con brillo, de composición química homogénea, y actividad antibacterial.

El baño electrolítico puede ser operado en un intervalo de densidades de corriente de 0.01 a 0.05 A/cm^2. La densidad de corriente óptima para la operación del baño depende de la concentración empleada de PMA.

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 Zinc.

SE
23 AGO. 2005
RECIBIDO

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 compositos metálicos antibacteriales (Zn/PMA) en colgado sin importar la geometría de las piezas a recubrir.

MEJOR MANERA DE REALIZAR LA INVENCIÓN

Con el propósito de ilustrar en la presente invención la composición del baño electrolítico para electrodepositar compositos metálicos Zn/PMA, se muestran los siguientes ejemplos. Los ejemplos son propuestos para ilustrar el método y no son las condiciones límite de la invención. Asimismo, en los ejemplos PMA = AgP´s

Ejemplo 1.

Se preparó una suspensión electrolítica (solución A) conteniendo 81.0 g/L $ZnCl_2 \cdot 6H_2O$ + 208.80 g/L KCl + 25 g/L H_3BO_3 + 0.75 g/L Benzoato de Sodio + 0.2 g/L Bencilidenacetona + 1.5 g/L PEG + 2.8 g/L Trietanolamina + 2.5 g/L partículas de Plata (AgPs) + x mM de Hidrogenosulfato de cetil trimetil amonio, donde x= 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 10 o 50. El pH del electrolito es ajustado a 5.5 utilizando una solución de Hidróxido de sodio (NaOH) al 5% en volumen. La suspensión electrolítica se controló a una temperatura de 25°C; como cátodo se utilizó una placa de acero AISI 1018 y como ánodo, un ánodo soluble de Zinc.

A partir de la solución anterior se formaron seis recubrimientos Zn-AgP´s (recubrimientos 1, 2, 3, 4, 5 y 6) utilizando seis diferentes valores de concentraciones de cetil trimetil amonio de Hidrogenosulfato (CTAHS) y 0.021 A/cm^2 de densidad de corriente, utilizando como cátodo, placas de

SE
SECRETARÍA DE ECONOMÍA
23 ABR. 2005
RECIBIDO
QUERÉTARO

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 Zn-AgPs	Temperatura (± 1°C)	pH del electrolito	Concentración de CTAHS en el baño [mM]	Espesor promedio del recubrimiento obtenido (± 2 μm)
1	25	5.0	0.05	15
2	24	5.0	0.10	16
3	24	5.0	0.50	16
4	25	5.0	1.00	15
5	25	5.0	10.00	13
6	25	5.0	50.00	13

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 1, 15 y 30 minutos (min) entre el recubrimiento Zn-AgP's y soluciones contaminadas con *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*. La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos en Unidades Formadoras de Colonias (UFC).

SE
SECRETARÍA DE ECONOMÍA
23 ABR. 2005
RECIBIDO
QUERÉTARO

Tabla 2
Resultados de Concentración de AgP's y del efecto antibacterial en los recubrimientos Zn-AgPs finales

No. de Recubrimiento Zn-AgPs	Concentración AgPs (mg/cm³) en el recubrimiento	Cantidad de bacterias(*UFC*) de *Staphylococcus aureus* por tiempo de contacto				Cantidad de bacterias (*UFC*) de *Escherichia coli por tiempo de contacto*			
		Inicial 0 min	1 min	15 min	30 min	Inicial 0 min	1 min	15 min	30 min
1	4.3	123 ± 5	9 ± 1	9 ± 1	7 ± 1	156 ± 4	11 ± 1	13 ± 1	2 ± 1
2	5.6	125 ± 3	12 ± 1	10 ± 1	4 ± 1	154 ± 3	10 ± 1	10 ± 1	2 ± 1
3	6.0	124 ± 5	12 ± 1	16 ± 2	5 ± 1	154 ± 3	12 ± 1	11 ± 1	1 ± 1
4	6.4	122 ± 3	12 ± 1	15 ± 1	5 ± 1	152 ± 3	10 ± 1	10 ± 1	2 ± 1
5	9.3	123 ± 3	14 ± 1	11 ± 1	5± 1	154 ± 4	17 ± 1	14 ± 1	3 ± 1
6	14.1	122 ± 3	8 ± 1	11 ± 1	6± 1	152 ± 4	17 ± 1	14 ± 1	2 ± 1

Ejemplo 2.

Se preparó una suspensión electrolítica (solución B) conteniendo 81.0 g/L $ZnCl_2.6H_2O$ + 208.80 g/L KCl + 25 g/L H_3BO_3 + 0.75 g/L Benzoato de Sodio + 0.2 g/L Bencilidenacetona + 1.5 g/L PEG + 2.8 g/L Trietanolamina + 0.1 mM cetil trimetil amonio de Hidrogenosulfato + x g/L partículas de Plata (AgPs) (tamaño promedio de entre 50 y 60 nanómetros (nm)), donde x= 0.5, 1.5, 2.5, 3.5, 4.5 g/L. El pH del electrolito es ajustado a 5.0 utilizando una solución de Hidróxido de sodio (NaOH) al 5% en volumen.

La suspensión electrolítica es controlada a una temperatura de 25°C; como cátodo se utilizó una placa de acero AISI 1018 y como ánodo, un ánodo soluble de Zinc.

A partir de la solución anterior se formaron cinco recubrimientos Zn-PMA (recubrimientos del 7 al 11), 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.

SE
SECRETARÍA DE ECONOMÍA
23 ABR. 2015
RECIBIDO
QUERÉTARO

Tabla 3
Condiciones de operación del baño electrolítico

No. de recubrimiento Zn-AgPs	Temperatura (± 1°C)	pH del electrolito	Concentración de AgPs en el baño [g/L]	Espesor promedio del recubrimiento obtenido (±2 μm)
7	25	5.5 ± 0.2	0.5	15
8	25	5.5 ± 0.1	1.5	16
9	25	5.5 ± 0.1	2.5	13
10	25	5.5 ± 0.2	3.5	15
11	25	5.5 ± 0.1	4.5	14

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 1, 15 y 30 minutos (min) entre el recubrimiento Zn-AgPs 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 AgP's y del efecto antibacterial en los recubrimientos finales

No. de Recubrimiento Zn-AgPs	Concentración AgPs (mg/cm^3) en el recubrimiento	Cantidad de bacterias *(UFC)* de *Staphylococcus aureus* por tiempo de contacto				Cantidad de bacterias *(UFC)* de *Escherichia coli* por tiempo de contacto			
		Inicial 0 min	1 min	15 min	30 min	Inicial 0 min	1 min	15 min	30 min
7	2.56	156 ± 5	26 ± 1	21 ± 1	12 ± 1	154 ± 5	26 ± 1	19 ± 1	5 ± 1
8	4.23	163 ± 3	25 ± 1	26 ± 1	10 ± 1	181 ± 3	24 ± 1	21 ± 1	9 ± 1
9	5.70	154 ± 5	27 ± 1	20 ± 2	7 ± 1	184 ± 5	14 ± 1	21 ± 1	7 ± 1
10	6.59	181 ± 3	27 ± 1	20 ± 1	8 ± 1	184 ± 3	14 ± 1	28 ± 1	8 ± 1
11	6.92	123 ± 3	31 ± 1	26 ± 1	8 ± 1	181 ± 3	12 ± 1	15 ± 1	9 ± 1

SE
SECRETARÍA DE ECONOMÍA
23 ABR. 2015
RECIBIDO
OFICIALÍA

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 composito metálico Zn-PMA 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 87% 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 se mencionan 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.

SE
SECRETARÍA DE ECONOMÍA
23 ABR. 2015
RECIBIDO
QUERÉTARO

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 obtener recubrimientos compositos metálicos antibacteriales Zinc-partículas metálicas antibacteriales (Zn/PMA), del tipo que comúnmente comprende sales para hacer conductor el baño electrolítico, un agente amortiguador de pH, polietilenglicol, bencilidenacetona, benzoato de sodio, trietanolamina y un agente surfactante, teniendo el baño electrolítico un pH entre 2 y 6, **caracterizado** porque contiene una fuente de iones de Zinc-Partículas de Metal Antibacterial (Zn-PMA) y un agente surfactante de tipo catiónico.

2. La composición del baño electrolítico para obtener recubrimientos compositos metálicos antibacteriales Zinc-partículas metálicas antibacteriales (Zn/PMA) tal y como se reclama en la reivindicación 1 **caracterizada** porque la fuentes de iones a depositar son sales de Cloruro de Zinc hexahidratado ($ZnCl_2 \cdot 6H_2O$) y partículas de metal antibacterial (PMA).

3. La composición del baño electrolítico para obtener recubrimientos compositos metálicos antibacteriales Zinc-partículas metálicas antibacteriales (Zn/PMA) tal y como se reclama en las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada** porque la concentración de Cloruro de Zinc hexahidratado ($ZnCl_2 \cdot 6H_2O$) es de 50 a 300 g/L, siendo la concentración preferente de 85.0 g/L.

SE
23 ABR. 2015
RECIBIDO

4. La composición del baño electrolítico para obtener recubrimientos compositos metálicos antibacteriales Zinc-partículas metálicas antibacteriales (Zn/PMA) tal y como se reclama en las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque las Partículas de Metal Antibacterial pueden ser partículas de Plata o de Cobre.

5. La composición del baño electrolítico para obtener recubrimientos compositos metálicos antibacteriales Zinc-partículas metálicas antibacteriales (Zn/PMA) tal y como se reclama en las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque las Partículas de Metal Antibacterial se encuentran en una concentración entre 3.0 y 10 g/L.

6. La composición del baño electrolítico para obtener recubrimientos compositos metálicos antibacteriales Zinc-partículas metálicas antibacteriales (Zn/PMA) tal y como se reclama en la reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque el tamaño de las partículas de metal antibacterial se encuentra entre 10 a 100 nanómetros, siendo el tamaño preferente de 60 nanómetros.

7. La composición del baño electrolítico para obtener recubrimientos compositos metálicos antibacteriales Zinc-partículas metálicas antibacteriales (Zn/PMA) tal y como se reclama en las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque el agente surfactante de tipo catiónico puede ser cetil trimetil amonio de Hidrogenosulfato (CTAHS), Cetil Trimetil Bromuro de Amonio (CTAB), Cetil Piridim Bromuro (CPBR) o Cetil Piridim Cloruro (CTCL).

8. La composición del baño electrolítico para obtener recubrimientos compositos metálicos antibacteriales Zinc-partículas metálicas antibacteriales (Zn/PMA) tal y como se reclama en las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** porque en su modalidad preferente el agente surfactante es cetil trimetil amonio de Hidrogenosulfato (CTAHS).

SE
SECRETARÍA DE ECONOMÍA
23 ABR
RECIBIDO
QUERÉTARO

9. La composición del baño electrolítico para obtener recubrimientos compositos metálicos antibacteriales Zinc-partículas metálicas antibacteriales (Zn/PMA) tal y como se reclama en las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada** porque el agente surfactante se encuentra en una concentración de entre 0.05 y 50 mM, siendo la concentración preferente de 0.1 mM.

10. La composición del baño electrolítico para obtener recubrimientos compositos metálicos antibacteriales Zinc-partículas metálicas antibacteriales (Zn/PMA) tal y como se reclama en las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada** porque el agente amortiguador de pH es el Ácido Bórico (H_3BO_3).

11. La composición del baño electrolítico para obtener recubrimientos compositos metálicos antibacteriales Zinc-partículas metálicas antibacteriales (Zn/PMA) tal y como se reclama en las reivindicaciones 1 a 10, **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. 25 g/L.

12. La composición del baño electrolítico para obtener recubrimientos compositos metálicos antibacteriales Zinc-partículas metálicas antibacteriales (Zn/PMA) tal y como se reclama en las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada** porque el polímero polietoxilado es el Polietilenglicol de peso molecular de entre 4 000 y 10 000 g/mol.

13. La composición del baño electrolítico para obtener recubrimientos compositos metálicos antibacteriales Zinc-partículas metálicas antibacteriales (Zn/PMA) tal y como se reclama en las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada** porque el polietilenglicol se encuentra en una concentración de entre 1 a 5 g/L, siendo la concentración preferente de 1.5 g/L.

14. La composición del baño electrolítico para obtener recubrimientos compositos metálicos antibacteriales Zinc-partículas metálicas antibacteriales (Zn/PMA) tal y como se reclama en las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizada** porque la bencilidenacetona se encuentra en una concentración de entre 0.01 a 2 g/L, siendo la concentración preferente de 0.2 g/L.

15. La composición del baño electrolítico para obtener recubrimientos compositos metálicos antibacteriales Zinc-partículas metálicas antibacteriales (Zn/PMA) tal y como se reclama en las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizada** porque el benzoato de sodio se encuentra en una concentración de entre 0.5 a 1.75 g/L, siendo la concentración preferente de 0.75 g/L.

16. La composición del baño electrolítico para obtener recubrimientos compositos metálicos antibacteriales Zinc-partículas metálicas antibacteriales (Zn/PMA) tal y como se reclama en las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizada** porque la trietanolamina se encuentra en una concentración de entre 1.5 a 4.8 g/L, siendo la concentración preferente de 2.80 g/L.

SE
SECRETARÍA DE ECONOMÍA
23 ABR. 2013
RECIBIDO
QUER

RESUMEN

La presente invención propone el uso de un baño electrolítico para electrodepositar recubrimientos compositos metálicos Zinc-partículas de metales con capacidad antibacterial, que inhibe el crecimiento de bacterias como *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*, al menos en 87% sobre su superficie.

El método para formular un baño electrolítico que permita obtener recubrimientos antibacteriales contempla los siguientes pasos: a) A un baño electrolítico que contenga, ácido bórico, cloruros, polietilenglicol, bencilidenacetona, benzoato de sodio, trietanolamina y sales de Zn^{2+} disueltas, adicionar partículas de metales con capacidad antibacterial suspendidas en un surfactante catiónico, b) Electrodeposición del recubrimiento composito metálico Zinc-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.