

(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 2016/170408 A1

(43) Fecha de publicación internacional
27 de octubre de 2016 (27.10.2016) **WIPO | PCT**

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:
C25D 3/22 (2006.01) *B82Y 30/00* (2011.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/IB2015/059522
- (22) Fecha de presentación internacional:
10 de diciembre de 2015 (10.12.2015)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
MX/a/2015/005364
23 de abril de 2015 (23.04.2015) MX
- (71) Solicitante: **CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.C.** [MX/MX]; Parque Tecnológico Querétaro Sanfandila, 76703, Pedro Escobedo, Querétaro (MX).
- (72) Inventores: **TREJO CÓRDOVA, Gabriel**; Parque Tecnológico Querétaro Sanfandila, 76703, Pedro Escobedo, Querétaro (MX). **MEAS VONG, Yunny**; Parque Tecnológico Querétaro Sanfandila, 76703, Pedro Escobedo, Querétaro (MX). **ORTEGA BORGES, Raúl Martín**; Parque Tecnológico Querétaro Sanfandila, 76703, Pedro Escobedo, Querétaro (MX).
- (74) Mandatarios: **CHAGOYA-CORTÉS, Héctor Elías** 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, 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, ST, 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).

Declaraciones según la Regla 4.17:

- sobre divulgaciones no perjudiciales o excepciones a la falta de novedad (Regla 4.17(v))

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

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

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

(57) Abstract: The invention relates to the use of an electrolytic bath for electro-depositing metal composite coatings of zinc particles of metals with antibacterial capacity, which inhibits the growth of bacterias 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, benzyldeneacetone, 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 same with antibacterial characteristics.

(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, bencilidenoacetona, benzoato de sodio, trietanolamina y sales de Zn²⁺ 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.



WO 2016/170408 A1

BAÑO ELECTROLÍTICO PARA OBTENER RECUBRIMIENTOS COMPOSITOS**METÁLICOS ANTIBACTERIALES ZINC-PARTÍCULAS METÁLICAS****ANTIBACTERIALES (Zn/PMA)****CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION**

5 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
10 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
15 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
20 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 compuestos 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 INVENCION

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.

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-SiO₂ 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.

5 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
10 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.

15 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
20 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.

5 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 10 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 15 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, 20 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 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 Ag₂O, 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.PunithKumar 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.

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 compuestos 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 compuestos 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 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 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.

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 INVENCION

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.

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/cm³ 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.

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

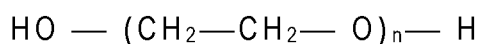
10 En la presente invención se utiliza un baño electrolítico que contiene:

- 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 Zinhexahidratado ($ZnCl_2 \cdot 6H_2O$) que es comercialmente disponible.
- 15 • 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.
- 20 • 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 tóxico y biocompatible con el medio ambiente durante todo el tiempo de uso. El agente antibacterial utilizado no afecta
25 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: 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:

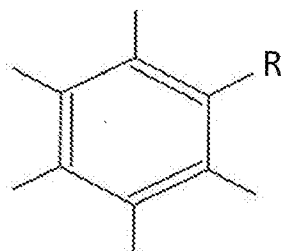


El peso molecular del compuesto polimérico polietoxilado puede variar entre 400 y 20,000 gramos/mol. Los niveladores son aditivos primarios cuya función es que el baño permita la obtención de depósitos lisos. Son utilizados en los baños en una cantidad efectiva para obtener el brillo deseado.

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:



Donde R es: $(-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3)$.

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.

5 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
10 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
15 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
20 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/cm². 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.

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 INVENCION

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 ZnCl₂·6H₂O + 208.80 g/L KCl + 25 g/L H₃BO₃ + 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/cm² de densidad de corriente, utilizando como cátodo, placas de acero AISI 1018, con un área expuesta de 15 cm², 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-AgPs 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 AgPs y del efecto antibacterial en los recubrimientos Zn-AgPs finales

No. de Recubrimiento Zn-AgPs	Concentración AgPs(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	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

15

Ejemplo 2.

Se preparó una suspensión electrolítica (solución B) conteniendo 81.0 g/L ZnCl₂·6H₂O + 208.80 g/L KCl + 25 g/L H₃BO₃ + 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 + xg/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 7a11), 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 recubrimient o Zn-AgPs	Temperatura (±1°C)	pH del electrolito	Concentración de AgPs en el baño [g/L]	Espesor promedio del recubrimiento obtenido (±2µm)
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 <i>Staphylococcus aureus</i> por tiempo de contacto				Cantidad de bacterias (UFC) de <i>Escherichia coli</i> 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

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 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.

REIVINDICACIONES

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

5 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
10 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
15 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
20 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.

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 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.

10 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.

15 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).

20 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).

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 50mM, 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
5 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
10 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,
15 siendo la concentración preferente de 2.80 g/L.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2015/059522

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D3/22 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

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, 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, WPI, INSPEC, XPESP, NPL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	REYES-VIDAL, Y., et al., Electrodeposition, characterization, and antibacterial activity of zinc/silver particle composite coatings, Applied Surface Science, published on line: 14/03/2015, Vol.342, pp: 34–41; paragraph: “Materials and Methods”.	1-16
Y	PUNITH KUMAR, M.K., et al., Morphological and electrochemical characterization of electrodeposited Zn–Ag nanoparticle composite coatings, Materials Characterization, 2013, Vol. 85, pp: 82-91; paragraph: “Experiment” and Table 1.	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13/04/2016

Date of mailing of the international search report
(14/04/2016)

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
M. García Poza

Telephone No. 91 3495568

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2015/059522

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	ORTIZ, Z.I., et al., Characterization of the corrosion products of electrodeposited Zn,Zn-Co and Zn-Mn alloys coatings, Corrosion Science, 2009, Vol.51, pp: 2703-2715; paragraph: "Experimental:Zn coatings".	1-16
A	MORÓN, L.E., et al., Electrodeposition and corrosion behavior of Zn coatings formed using as brighteners arene additives of different structure, 2011, Surface and Coatings Technology, Vol.205, pp: 4985-4992; paragraph "Experimental".	1-16
A	NEMES, P. I, et al., Corrosion behaviour of composite coatings obtained by electrolytic codeposition of zinc with nanoparticles of CeO ₂ .ZrO ₂ binary oxides, 2013, STUDIA UBB CHEMIA, LVIII, pp: 81-91; paragraph "Experimental Section".	1-16
P,X	MENDEZ, A., et al., Micromorphological Characterization of Zinc/Silver Particle Composite Coatings, Microscopy Research and Technique, published on line: 24/10/2015, Vol.78, pp: 1082-1089; paragraph "Materials and Methods".	1-16
P,A	WO 2015110851 A1 (CT DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA S C) 30/07/2015; pp: 4-11.	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2015/059522

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO2015110851 A1 -----	30.07.2015 -----	NONE -----	

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/IB2015/059522

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C25D3/22 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

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, 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, WPI, INSPEC, XPESP, NPL

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	REYES-VIDAL, Y., et al., Electrodeposition, characterization, and antibacterial activity of zinc/silver particle composite coatings, Applied Surface Science, publicado en línea: 14/03/2015, Vol.342, págs.: 34–41; apartado: “Materials and Methods”.	1-16
Y	PUNITH KUMAR, M.K., et al., Morphological and electrochemical characterization of electrodeposited Zn–Ag nanoparticle composite coatings, Materials Characterization, 2013, Vol. 85, págs.: 82-91; apartado: “Experiment” y Tabla 1.	1-16

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.	
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	
"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).	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	"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.
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
13/04/2016

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
14 de abril de 2016 (14/04/2016)

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
M. García Poza
Nº de teléfono 91 3495568

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/IB2015/059522

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
Y	ORTIZ, Z.I., et al., Characterization of the corrosion products of electrodeposited Zn,Zn-Co and Zn-Mn alloys coatings, Corrosion Science, 2009, Vol.51, págs.2703-2715; apartado: "Experimental:Zn coatings".	1-16
A	MORÓN, L.E., et al., Electrodeposition and corrosion behavior of Zn coatings formed using as brighteners arene additives of different structure, 2011, Surface and Coatings Technology, Vol.205, págs.: 4985–4992; apartado: "Experimental".	1-16
A	NEMES, P. I, et al., Corrosion behaviour of composite coatings obtained by electrolytic codeposition of zinc with nanoparticles of CeO2.ZrO2 binary oxides, 2013, STUDIA UBB CHEMIA, LVIII, págs.: 81–91; apartado: "Experimental Section".	1-16
P,X	MENDEZ, A., et al., Micromorphological Characterization of Zinc/Silver Particle Composite Coatings, Microscopy Research and Technique, publicado en línea: 24/10/2015, Vol.78, págs.: 1082–1089; apartado: "Materials and Methods".	1-16
P,A	WO 2015110851 A1 (CT DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA S C) 30/07/2015; págs.4-11.	1-16

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/IB2015/059522

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO2015110851 A1 -----	30.07.2015 -----	NINGUNO -----	