IMPI
INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

(11) **MX 2014004215 A**

(12) **SOLICITUD de PATENTE**

(43) Fecha de publicación: **10/02/2017**

(22) Fecha de presentación: **31/03/2014**
(21) Número de solicitud: **2014004215**

(51) Int. Cl:
C25D 3/12 (2006.01)
A61L 31/08 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C22C 19/03 (2006.01)

(86) Número de solicitud PCT: **IB 2014/000057**
(87) Número de publicación PCT: **WO 2015/110851 (30/07/2015)**

(71) Solicidante:
CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S. A.
76703 PEDRO ESCOBEDO Queretaro MX

(72) Inventor(es):
YUNNY MEAS VONG
Sanfandila PEDRO ESCOBEDO Queretaro 76703 MX
GABRIEL TREJO CORDOVA
CLAUDIA RÍOS ÁLVAREZ
CELINA ELIZABETH DÁVALOS BENÍTEZ
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 METÁLICOS ACTIBACTERIALES NÍQUEL-FÓSFORO-NANOPARTÍCULAS DE METAL ANTIBACTERIAL (NI-P-MANP´S).**

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

(57) Resumen

La presente invención propone el uso de un baño electrolítico para electrodepositar recubrimientos compositos 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 P3+ a un baño electrolítico que contenga sales de Ni disueltas, b) adicionar al baño electrolítico nanopartículas de metales con capacidad actibacterial suspendidas en un surfactante catiónico, c) Electrodeposición del recubrimiento composito 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.

(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.

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

SE
SECRETARÍA DE ECONOMÍA
31 MAR. 2004
RECIBIDO

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCIÓN

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.

SE
31 MAR. 2011

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

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 Ag_2O, sobre superficies poliméricas, utilizando la técnica de deposición por ion plasma (IPD, por sus siglas en ingles "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 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, 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 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 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 composito metálico.

31 MAR. 2011

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.

SE
SECRETARÍA DE ECONOMÍA
31 MAR. 2011
RECIBIDO

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención consiste en 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 que permite la formación de la aleación Níquel-Fósforo (Ni-P) e incrementa la concentración de Fósforo en el composito 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 composito 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 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 99% sobre su superficie.

La presente invención consistente en un baño electrolítico que permite obtener por electrodeposición recubrimientos compositos 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 composito 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 compositos metálicos homogéneos en composición.

SECRETARIA DE ECONOMIA
31 MAR. 2011
RECIBIDO

Los recubrimientos compositos obtenidos a partir del baño electrolítico, tienen un contenido entre 1 y 4 mg/cm^3 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.

SE
SECRETARÍA DE ECONOMÍA
31 MAR. 2011
RECIBIDO
QUERÉTARO

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 microscopia electrónica de barrido.

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

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

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

- Iones Ni^{2+} a una concentración entre 300 y 500 g/L, siendo 400 g/L la concentración preferente. Los iones Ni^{2+} son adicionados a la solución electrolítica a partir de una sal soluble de Sulfamato de Níquel tetrahidratado ($Ni(SO_3NH_2)_2 \cdot 4H_2O$) que es comercialmente disponible.

- Un ácido que contenga Fósforo, este ácido tiene como función proveer de iones Fósforo (P^{3+}), para que durante la reacción de reducción el Fósforo reaccione con iones Ni^{2+} 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 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. 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 nanopartículas 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/cm^2. 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 compositos metálicos antibacteriales (Ni-P-MANP´s) en colgado sin importar la geometría de las piezas a recubrir.

MEJOR MANERA DE REALIZAR LA INVENCIÓN

Con el propósito de ilustrar en la presenta invención la composición del baño electrolítico para electrodepositar compositos 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.

SE
SECRETARÍA DE ECONOMÍA
31 MAR. 2014
RECIBIDO
QUERÉTARO

Ejemplo 1.

Se preparó una suspensión electrolítica (solución A) conteniendo 400 g/L de Sulfamato de Níquel tetrahidratado ($Ni(SO_3NH_2)_2 \cdot 4H_2O$), 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.

SE
31 MAR. 2014
RECIBIDO

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 *Staphylococcus aureus por tiempo de contacto*				Cantidad de bacterias (*UFC*) de *Escherichia coli 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 ($Ni(SO_3NH_2)_2 \cdot 4H_2O$), 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.

SE
31 MAR. 2014
QUERÉTARO

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/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 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 *Staphylococcus aureus por tiempo de contacto*				Cantidad de bacterias (*UFC*) de *Escherichia coli 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 ($Ni(SO_3NH_2)_2 \cdot 4H_2O$), 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.

31 MAR 2011
RECIBIDO
SECRETARIO

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 *Staphylococcus aureus por tiempo de contacto*				Cantidad de bacterias (*UFC*) de *Escherichia coli 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 composito 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.

SE
SECRETARIA DE ECONOMIA
31 MAR. 1994

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 fuentes de iones a depositar son sales de Sulfamato de Níquel tetrahidratado ($Ni(SO_3NH_2)_2 \cdot 4H_2O$), 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 ($Ni(SO_3NH_2)_2 \cdot 4H_2O$) 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 la 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.

31 MAR. 2011

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.

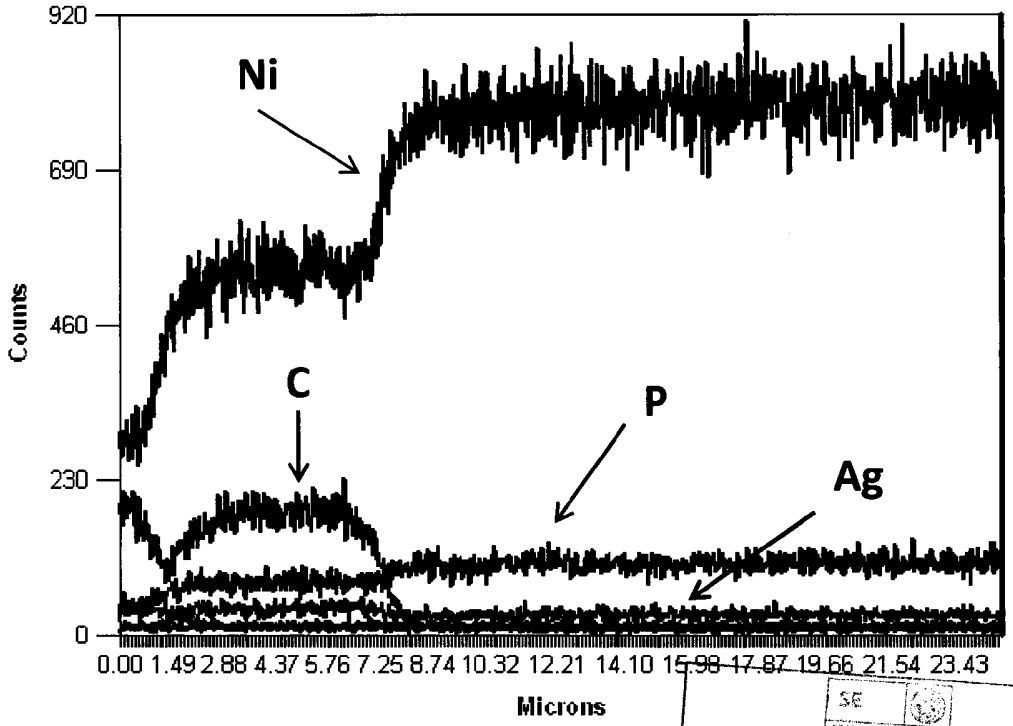
RESUMEN

La presente invención propone el uso de un baño electrolítico para electrodepositar recubrimientos compositos 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 composito 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.

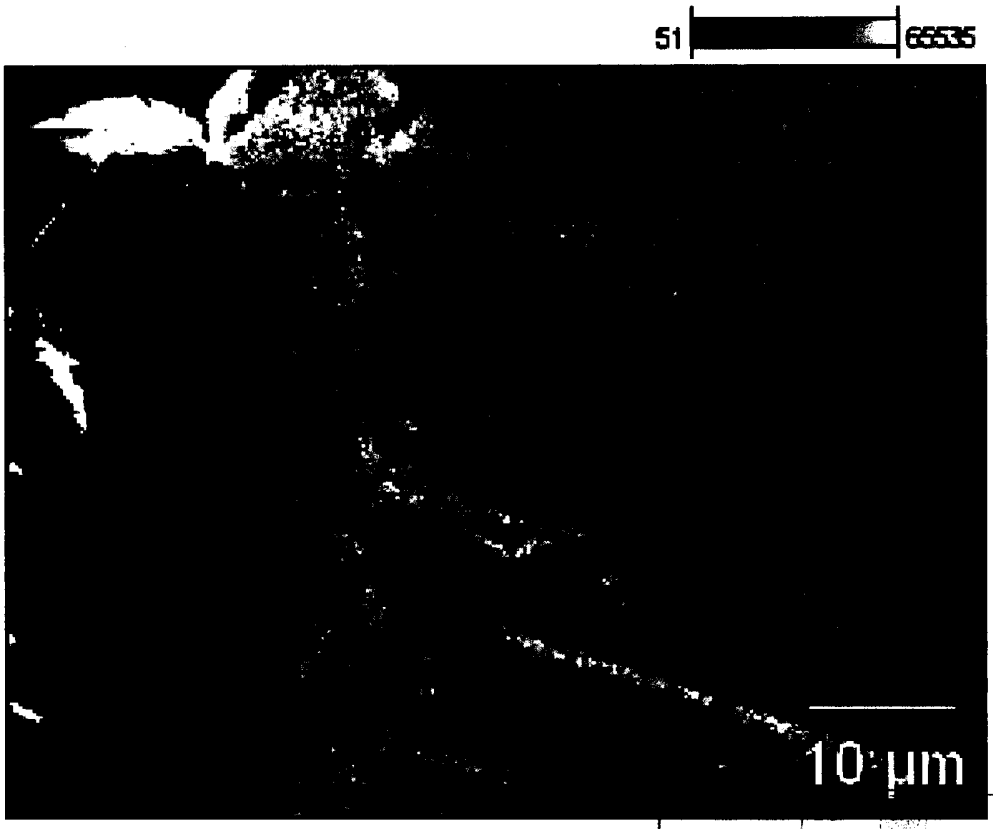
31 MAR. 2017
RECIBIDO
QUERÉTARO

Figura 1



SE
SECRETARIA DE ECONOMIA
31 MAR 2014
INGRESADO
SECRETARIA

Figura 2



31 MAR. 2004
SEMARNAT
QUERETARO