



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 338 592**

51 Int. Cl.:

**A01N 43/16** (2006.01)

**A01N 31/14** (2006.01)

**A01N 33/12** (2006.01)

**A01N 25/08** (2006.01)

**A01P 1/00** (2006.01)

**C09D 5/14** (2006.01)

**C09D 5/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07003274 .3**

96 Fecha de presentación : **16.02.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1825752**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.08.2007**

54

Título: **Composición de recubrimiento, formada por un medio generador de SiO<sub>2</sub>, con al menos un agente antibacteriano.**

30

Prioridad: **22.02.2006 DE 10 2006 008 535**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**10.05.2010**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**10.05.2010**

73

Titular/es:  
**Stiftung nano innovations -for a better living  
Romerstrasse 6  
4600 Olten/Kanton Solothurn, CH**

72

Inventor/es: **Jürgens, Ralf y  
Schwindt, Sascha**

74

Agente: **Zuazo Araluze, Alexander**

ES 2 338 592 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

# ES 2 338 592 T3

## DESCRIPCIÓN

Composición de recubrimiento, formada por un medio generador de SiO<sub>2</sub>, con al menos un agente antibacteriano.

5 La invención se refiere a una composición de recubrimiento antibacteriana, en base a un medio generador de dióxido de silicio, a un conjunto de aplicaciones, a un recubrimiento a escala nano en base a SiO<sub>2</sub> polimerizado, a la fabricación del recubrimiento, al tratamiento de acabado del recubrimiento, así a como múltiples utilizaciones, tal como se describirá más en detalle a continuación.

### 10 Estado de la técnica

15 El documento DE 102004014483 A1 se refiere a una capa de óxido porosa inorgánica con al menos un polisacárido catiónico allí contenido. Aquí se denomina agente biocida al quitosán o quitosán, sales de quitosán, un derivado catiónico del quitosán con grupos amino y amonio funcionales y un quitosán alquilo o modificado con acilo. Este documento se diferencia de la presente invención por la diferente estructura superficial, que no es porosa y que utiliza entre otros derivados desacetilados del quitosán o quitosán.

20 El documento US 6306835 A1 describe el 3-trimetilamonio-2-hidroxiopropilo-N-chitosán (CHI-Q188) como agente antimicrobiano. Se describe que para fabricar capas homogéneas, transparentes es ventajosa la utilización de nanosoles simplemente acuosos, ya que en éstos los polisacáridos antimicrobianos catiónicos pueden disolverse bien. Por ello se prevé que los nanosoles alcohólicos primeramente formados se transformen mediante la eliminación cuidadosa del alcohol en nanosoles acuosos.

25 El documento DE 20 2004 019 687 A1 se refiere, según las reivindicaciones, a la utilización de partículas cuya superficie está compuesta, al menos en parte, por plata metálica, con un diámetro de menos de 100 nm, y que están configuradas como barniz claro. Las capas descritas son esencialmente capas de barniz bastante más gruesas en la gama de 1 µm hasta 100 µm.

30 El documento DE 20 2005 006 784 A1 describe un recubrimiento sol-gel poroso, fabricado según el proceso sol-gel con sustancias/compuestos activos antimicrobianos elegidos a partir del grupo compuesto por Ag, Zn, Cu, Sn, I, Te, Gr, Cr, sus iones, así como cuyos compuestos y mezclas de los mismos, en particular compuestos orgánicos de plata, compuestos inorgánicos de plata, compuestos orgánicos de cinc, compuestos inorgánicos de cinc, así como sus sales y óxidos. Estos compuestos no son objeto de la presente invención. Además, describe este documento de publicación la existencia de carbono en cantidad comprobable en la capa sol-gel, cuando aquí es igualmente no deseada.

35 El inconveniente de las sustancias antimicrobianas antes descritas correspondientes al estado de la técnica reside, en el caso de los polisacáridos catiónicos, en la influencia limitada sólo a superficies cargadas negativamente de bacterias, siendo sólo insuficientemente obstaculizados en cuanto a su crecimiento o eliminados los microorganismos catiónicos o no iónicos. Según las más recientes investigaciones, resulta en determinados organismos microbianos una resistencia frente a los iones de plata, descendiendo por lo tanto la efectividad de los componentes antimicrobianos tras unas pocas semanas, no pudiendo hablarse por lo tanto de un efecto antimicrobiano duradero.

40 Los inconvenientes de los compuestos metal-orgánicos descritos en el documento DE 20 2005 006 784 A1 son su fuerte efecto perjudicial para el medio ambiente, ya que debido a la estructura porosa del recubrimiento sol-gel no queda excluida una erosión y con ello un perjuicio para el medio ambiente. Estos agentes se encuentran cada vez más en la cadena alimenticia que llega hasta el ser humano y son así a gran escala nocivos para el ser humano y el medio ambiente. El tributilestaño es nocivo para las siguientes generaciones.

45 Ya se conoce la utilización de agentes antibacterianos y/o antimicrobianos para extinguir o bien impedir el crecimiento de bacterias, hongos, algas y virus y para proteger materiales y alimentos frente a las impurezas microbianas. La contaminación microbiana debida al entorno, mediante unos 2 a 3 millones de microorganismos diferentes, de los que sólo unos 15.000 se propagan por el aire y con ello, pueden ocupar casi cualquier superficie, significa un potencial de peligro para la salud continuamente creciente. A continuación se utiliza para la acción de las sustancias el concepto "antimicrobiano", con lo que nos referimos en particular a la acción biocida o biostática sobre microorganismos.

50 Se conoce la generación de capas sol-gel mediante un proceso sol-gel. Para ello se utilizan preferiblemente xerogeles de óxidos metálicos de SiO<sub>2</sub>, R-SiO<sub>n</sub>, R<sub>2</sub>SiO<sub>n</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> o sus mezclas, pudiendo ser R = H, alquilo, arilo, epoxialquilo, aminoalquilo y n = 1,5 ó 1. Estos geles se obtienen mediante la hidrólisis y reacciones de condensación de alcóxidos de silicio. Entonces se unen entre sí las moléculas debido a la polimerización que tiene lugar durante el proceso. Todo el volumen de los soles se polimeriza entonces. Los óxidos de silicio polimerizados forman un gel de SiO<sub>2</sub> (ver al respecto J.C. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science, Academic Press, London 1990).

55 La continua condensación y disociación del alcohol da lugar a un crecimiento esférico de las partículas, lo cual puede comprobarse a partir de un grosor de unos 70 nm debido a la dispersión de la luz en las partículas (efecto Tyndall). Mediante un proceso denominado gelificación pueden transformarse soles en geles. Las partículas siguen creciendo hasta que las mismas se tocan y forman cadenas entre sí mediante condensación a continuación. En definitiva se forma así una fase sólida, en la que penetra una fase líquida. Se denominan geles sistemas de forma estable, fácilmente deformables, ricos en líquido, dispersos, compuestos por una malla sólida, irregular, tridimensional y un líquido.

## ES 2 338 592 T3

Para la funcionalización se añaden al sol de tetraetoxisilano por un lado aldehídos alifáticos y aromáticos, ácidos carbónicos o ácidos aminocarbónicos. Alternativamente se modifica orgánicamente la estructura de SiO<sub>2</sub> mediante sustituyentes modificados en el precursor (R'Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>). Igualmente se utiliza para ello la síntesis de distintos alquiltrietoxisilanos con enlace de azometino mediante la transformación de aminopropiltriethoxisilano con derivados de benzaldehído o bien acetilacetona. Los geles inorgánico-oxídicos se fabrican a menudo mediante transformación de óxidos elementales con mezclas alcohol-agua o en agua pura. El alcohol sirve entonces para generar una mezcla homogénea de reacción y puede sustituirse mediante otros disolventes próticos o apróticos. La flexibilidad y porosidad de las capas sol-gel puede cambiarse mediante modificación de las fórmulas. Una mayor proporción de R-SiO<sub>n</sub> y/o R<sub>2</sub>SiO<sub>n</sub> mejora la flexibilidad de las capas y mediante la formación de óxidos mixtos como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> puede reforzarse la resistencia a la abrasión y la dureza específica.

### Invención

#### 15 *Composición del recubrimiento antibacteriano*

Una tarea de la invención es ante todo poner a disposición una composición de recubrimiento antibacteriano novedosa.

20 Esta tarea se resuelve mediante la combinación del medio generador de SiO<sub>2</sub> disuelto juntamente con proporciones especiales de medios antimicrobianos especiales, que se realiza a partir de una selección de dos o tres clases de sustancias diferentes.

La invención se refiere así a una composición de recubrimiento antibacteriana que contiene de un 50% en peso hasta un 99,9% en peso, preferiblemente 80% en peso a 99% en peso, de un medio generador de SiO<sub>2</sub>, conteniendo la composición del recubrimiento 0,1% en peso hasta 50% en peso, preferiblemente 1% en peso hasta 20% en peso referido a la composición total de agentes antibacterianos, estando elegidos los agentes antibacterianos a partir de al menos 2 compuestos de las siguientes clases de compuesto en forma de chitosanes y derivados de chitosanes catiónicos, aniónicos o no iónicos desacetilados y/o fenoles del grupo de los dihidroxidifenilmetanos, -sulfuros y -éteres halogenados y/o sales amónicas cuaternarias sustituidas de los ácidos fosfóricos alcoholados.

Los documentos US 2004/134384 A1, EP-A-1 736 178, US-A-5 348 799 y el documento DE 10 2004 014483 A1 se refieren a composiciones de recubrimiento que contienen un medio generador de SiO<sub>2</sub> y chitosán como agente antibacteriano, pero no la utilización de una mezcla de agentes de al menos dos de las clases de compuestos antibacterianos citados en la reivindicación 1. Tal como puede observarse en los ensayos comparativos de la solicitud basada en la prioridad DE 10 2006 008 535 (ver figura 4 y la descripción de las figuras), muestran las mezclas en cuestión, que contienen dos o tres agentes antimicrobianos, una mejor inhibición del crecimiento de bacterias frente al chitosán de SiO<sub>2</sub> solamente.

40 Otra forma de ejecución preferente de la presente invención se refiere a una composición del tipo antes descrito, en la que el agente generador de SiO<sub>2</sub> se elige a partir de

- 0 a 100% en peso, preferiblemente 1 a 99% en peso, de tetraetoxisilano,
- 45 ➤ 0 a 100% en peso, preferiblemente 1 a 99% en peso, de trimetoximetilsilano y
- 0 a 100% en peso, preferiblemente 1 a 99% en peso, de dimetoxidimetilsilano.

Otra forma de ejecución preferente de la presente invención se refiere a una composición del tipo antes descrito, en la que el agente generador de SiO<sub>2</sub> contiene además hasta un 20% en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO y/o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, estando añadidos estos aditivos en cualesquiera relaciones de mezcla, preferiblemente en relaciones de mezcla de entre 0,1% en peso y 50% en peso del grupo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de manera especialmente preferente en relaciones de mezcla entre un 1% en peso y un 20% en peso del grupo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, y ZrO<sub>2</sub>.

55 Otra forma de ejecución preferente de la presente invención se refiere a una composición del tipo antes descrito, en la que el agente está elegido como dihidroxidifenilmetano, -sulfuro y -éter halogenado a partir de 5,5'-dicloro-2,2'-dihidroxi-difenilmetano, 3,5,3',5'-tetracloro-4,4'-dihidroxidifenilmetano, 3,5,6,3',5',6'-hexacloro-2,2'-dihidroxidifenilmetano, sulfuro de 5,5'-dicloro-2,2'-dihidroxidifenilo, sulfuro de 2,4,5,2',4',5' hexaclorodihidroxidifenilo, sulfuro de 3,5,3',5'-tetracloro-2,2'-dihidroxidifenilo, 4,4'-dihidroxi-2,2'-dimetildifenilmetano, 2,2'-dihidroxi-5',5'-difenileter o 2,4,4'-triclono-2'-hidroxidifenileter.

Estos fenoles pueden obtenerse como 5,5'-dicloro-2,2'-dihidroxidifenilmetano (Preventol DD, Bayer AG), 3,5,3',5'-tetracloro-4,4'-dihidroxidifenilmetano (Monsanto Corporation), 3,5,6,3',5',6'-hexacloro-2,2'-dihidroxidifenilmetano (hexaclorofeno), sulfuro de 5,5'-dicloro-2,2'-dihidroxidifenilo (Novex, Boehringer Mannheim), sulfuro de 2,4,5,2',4',5' hexaclorodihidroxi-difenilo, sulfuro de 3,5,3',5'-tetracloro-2,2'-dihidroxi-difenilo (Actamer, Monsanto), 4,4'-dihidroxi-2,2'-dimetil-difenilmetano, 2,2'-dihidroxi-5',5'-difenileter (Unilever), 2,4,4'-triclono-2'-hidroxidifenileter (Irganon DP 300, Ciba-Geigy).

## ES 2 338 592 T3

Otra forma de ejecución preferente de la presente invención se refiere a una composición del tipo antes descrito, en la que el fenol es 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxi-difeniléter.

5 Otra forma de ejecución preferente de la presente invención se refiere a una composición del tipo antes descrito en la que los agentes son chitosanos y derivados del chitosán, catiónicos, aniónicos o no iónicos desacetilados, preferiblemente cloruro de trimetilchitosanio, el dimetil N<sub>-C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub></sub>- yoduro de alquilchitosanio, sales cuaternarias de chitosán con aniones de ácido fosfórico, sales de sodio de O-carboximetilquitina, O-acilchitosán, N,O-acilchitosán, N-3-trimetilamonio-2-hidroxiopropil-chitosán y O-TEAE-yoduro de quitina.

10 Otra forma de ejecución preferente de la presente invención se refiere a una composición del tipo antes descrito, en la que los chitosanos y derivados de chitosán son chitosanos y derivados de chitosán de baja molecularidad, siendo los pesos moleculares de entre  $1,0 \times 10^5$  g/mol y  $3,5 \times 10^6$  g/mol, preferiblemente entre  $2,5 \times 10^5$  g/mol y  $9,5 \times 10^5$  g/mol.

15 Otra forma de ejecución preferente de la presente invención se refiere a una composición del tipo antes descrito, en la que los agentes son sales amónicas cuaternarias del ácido fosfórico alcoholado, presentando cada uno de los residuos alquílicos independientemente entre sí de 1 a 12 átomos de carbono y/o sales amónicas halogenadas, preferiblemente el bromuro de cetiltrimetilamonio, el cloruro de didecildimetilamonio, el cloruro de hexadecilpiridinio y el cloruro de polioxialquiltrialquilamonio. En sus sales amónicas cuaternarias sustituidas del ácido fosfórico alcoholado, está documentada su acción biostática en numerosas publicaciones. Debido a la muy buena solubilidad de estas sales, es  
20 especialmente ventajosa su inclusión en la matriz de SiO<sub>2</sub>. También las sales amónicas cuaternarias halogenadas como el bromuro de cetiltrimetilamonio han demostrado su acción antimicrobiana y pueden utilizarse en la matriz de SiO<sub>2</sub>.

Otra forma de ejecución preferente de la presente invención se refiere a una composición del tipo antes descrito, en la que los agentes microbianos se encuentran en relaciones de mezcla de entre 0,1% en peso hasta 99,9% en peso, preferiblemente 1% en peso hasta 99% en peso, en particular 5% en peso hasta 95% en peso.

25 La relación de mezcla de los agentes antimicrobianos chitosán, 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifeniléter (triclosán) y sales amónicas cuaternarias en el agua salina entre otros debe ajustarse como sigue. En suma pueden ascender los agentes antimicrobianos a entre 0,1% en peso y 50% en peso, preferiblemente 1 a 20% referido a la composición total del agua salina. La proporción de los correspondientes agentes antimicrobianos puede encontrarse entonces entre 1% en volumen y 98% en volumen. Mediante distintas fórmulas (proporciones en cantidad), puede ajustarse la acción antimicrobiana a la correspondiente población de microbios para lograr el máximo efecto.

30 Otra forma de ejecución preferente de la presente invención se refiere a una composición del tipo antes descrito que contiene además sustancias auxiliares y aditivos usuales, especialmente catalizadores de policondensación ácidos y básicos y/o iones de fluoruro.

Además, tiene la invención como tarea básica proporcionar un conjunto de aplicaciones que se utilice tanto en aplicaciones industriales como también en el ámbito del "do it yourself".

35 Esta tarea se resuelve mediante la elección de la composición de recubrimiento juntamente con elementos especiales de aplicación.

40 La invención se refiere por lo tanto además a un conjunto de aplicaciones que incluye la composición del tipo antes descrito juntamente con elementos de aplicación para la limpieza y preparación de los sustratos a recubrir, así como en forma de toallitas en bolsas empaquetadas individualmente. Los elementos de aplicación antes citados pueden incluir tamaños de envase entre 0,25 l hasta 800 l.

### 50 *Recubrimiento a escala nano sobre sustrato*

La invención tiene además como tarea básica lograr un recubrimiento a escala nano, y antimicrobiano, en particular biocida, sobre la base de una capa de SiO<sub>2</sub> inorgánica polimerizada sobre cualesquiera sustratos orgánicos o inorgánicos que, contrariamente a las capas correspondientes al estado de la técnica, no sean porosas y además sean tanto hidrófobas como también oleófobas.

Esta tarea se resuelve mediante la combinación del medio generador de SiO<sub>2</sub> juntamente con proporciones especiales de medios antimicrobianos especiales, que se realiza a partir de tres clases de sustancias diferentes solamente o preferiblemente como combinación de al menos dos clases de sustancias.

60 La invención se refiere por lo tanto además a un recubrimiento antibacteriano a escala nano, en particular de 50 nm hasta 500 nm, preferiblemente de entre 120 nm y 250 nm de espesor, que contiene una capa de SiO<sub>2</sub> polimerizada inorgánica no porosa, aplicada sobre un material de sustrato, conteniendo el recubrimiento un 0,1% en peso hasta un 50% en peso, preferiblemente un 1% en peso hasta un 20% en peso referido a la composición total, al menos de un agente antibacteriano en forma de chitosanos y derivados del chitosán catiónicos, aniónicos o no iónicos desacetilados y/o fenoles del grupo de los dihidroxidifenilmetanos, -sulfuros y éteres halogenados y/o sales amónicas cuaternarias  
65 sustituidas del ácido fosfórico alcoholado, eligiéndose el agente antibacteriano de entre al menos 2 compuestos de las 3 siguientes clases de compuestos en forma de chitosanos y derivados del chitosán catiónicos, aniónicos o no iónicos

## ES 2 338 592 T3

desacetilados y/o fenoles del grupo de los dihidroxidifenilmetanos, -sulfuros y éteres halogenados y/o sales amónicas cuaternarias sustituidas del ácido fosfórico alcoholado.

5 Las capas pueden fabricarse en distintos espesores de 50 nm hasta 500, pero preferiblemente en capas de entre 120 nm y 250 nm, ya que las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> utilizadas en el procedimiento de pulverización se ajustan a los tamaños no aptos para los pulmones de > 100 nm.

10 También se prefiere un recubrimiento del tipo antes descrito en el que la capa de SiO<sub>2</sub> está compuesta, al menos parcialmente, por R-SiO<sub>n</sub> y/o R<sub>2</sub>SiO<sub>n</sub>, siendo R = H, alquilo, arilo, epoxyalquilo o aminoalquilo y n = 1,5 o mayor.

15 También se prefiere un recubrimiento del tipo antes citado en el que la capa de SiO<sub>2</sub> contiene de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO y/o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en cualesquiera relaciones de mezcla, preferiblemente en relaciones de mezcla entre 0,1% en peso y 50% en peso del grupo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de manera especialmente preferente en relaciones de mezcla entre 1% en peso y 20% en peso del grupo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, y ZrO<sub>2</sub>.

Las ventajas del recubrimiento antimicrobiano correspondiente a la invención o bien de la mejora de la superficie, consisten esencialmente en los siguientes puntos:

- 20 1. Coeficiente de hidrofobia y oleofobia muy altos, comparables con los valores de recubrimientos generados mediante resinas de fluor-carbono. Ello implica un efecto antiadhesivo extremadamente fuerte, que sobrepasa al del PTFE, lográndose ángulos de contacto de 139,5° (Instituto Hohenstein). Esto es ventajoso para evitar la colonización de las superficies mediante microorganismos, que antes de la ocupación del substrato prácticamente comprueban, emitiendo una secreción pegajosa, si la superficie es adecuada para una ocupación. Puesto que esta secreción apenas permanece adherida a la superficie oleófoba, en muchos casos prácticamente no se llega a una ocupación y en consecuencia a una formación de colonias.
- 25 2. El recubrimiento que se adhiere muy bien puede aplicarse, debido a las propiedades de muy buena ductilidad, sobre substratos de la más diversa geometría y calidad.
- 30 3. La matriz de SiO<sub>2</sub> (vidrio) es muy resistente a la abrasión y se caracteriza por una abrasión inapreciable mediante medición y por una gran dureza. Debido a que las capas son ultradelgadas, de < 250 nm, mantiene la capa de vidrio sus propiedades de muy buena flexibilidad.
- 35 4. La inmovilización de los agentes antimicrobianos impide la elución y la dilución de los agentes y con ello una reducción del efecto antibacteriano.
- 40 5. La composición de recubrimiento se basa en compuestos no tóxicos, que pueden degradarse biológicamente. Los silicatos como el SiO<sub>2</sub> son los compuestos más frecuentes en la corteza terrestre.
- 45 6. Con los más diversos tejidos se realizaron ensayos de lavado para averiguar la permanencia del recubrimiento. Entonces se logró continuamente una exigencia de la industria textil de una resistencia al lavado de > 50 lavados, con la hipótesis de que el substrato igualmente no queda degradado tras esta cantidad de procesos de lavado.
- 50 7. Mediante la mezcla de las más diversas sustancias antimicrobianas, puede fabricarse un antimicrobiótico de amplio espectro, que es adecuado para combatir también poblaciones muy heterogéneas. La fórmula puede adaptarse a las correspondientes exigencias ambientales. Así es posible fabricar fórmulas especiales para tejidos, para superficies higiénicamente sensibles en hospitales, para filtros de aire para respirar o para entornos acuáticos y de esta manera lograr un bloqueo óptimo al crecimiento. Además, se impide la formación de núcleos de resistencia (por ejemplo MRSA).

55 Otro objeto de la invención es un recubrimiento del tipo antes citado como recubrimiento para superficies duras, en particular como medio antifouling (anti-ensuciamiento o degradación).

### *Recubrimiento antifouling*

60 Es igualmente tarea de la invención proporcionar un recubrimiento antifouling novedoso, que supere los inconvenientes de recubrimientos comparables correspondientes al estado de la técnica, que presente propiedades hidrófobas y oleófobas, tal que quede garantizada una protección efectiva de superficies en peligro frente a la adherencia de biopolímeros y microorganismos, protegiendo a la vez el medio ambiente y que, para una protección persistente, sea resistente a la abrasión y con ello no perjudique la calidad de las aguas.

65 Esta tarea se resuelve en el marco de la invención presentando las superficies una matriz de SiO<sub>2</sub> polimerizada en la que pueden acumularse sustancias antimicrobianas y/u óxidos metálicos, no pudiendo eluirse estos agentes y alojándose inmovilizados en la matriz de SiO<sub>2</sub>.

## ES 2 338 592 T3

El recubrimiento es similar al vidrio debido a su matriz de SiO<sub>2</sub> polimerizada. Cuando se utiliza en agua que se mueve, resulta de ello una elevada eficiencia hidrodinámica, que da lugar a una autolimpieza muy efectiva. Mediante la matriz de SiO<sub>2</sub> el recubrimiento es además resistente a la abrasión, al rascado y al desgaste.

5 Esta es la utilización de la composición de recubrimiento del tipo antes citado como medio antifouling para superficies que están en contacto con agua, en particular con agua de mares y lagos.

10 Otra tarea de la invención se refiere por lo tanto a la utilización del recubrimiento para superficies que están en contacto con agua, en particular con agua de mares y lagos, para proteger frente a biopolímeros que provocan biofouling y/o microorganismos, así como a un procedimiento para fabricar un tal recubrimiento.

15 Las superficies que se encuentran en entornos de vida acuática están sometidas a la formación de biopolímeros pegajosos, que inician un proceso de biofouling. Bajo biofouling se entiende la acumulación de organismos vivos sobre superficies de materiales en entornos acuáticos, que influyen negativamente sobre las características físicas de su superficie. Cada proceso de fouling en agua se inicia con la adherencia de moléculas orgánicas a su superficie. Su fijación posibilita la continuación de la ocupación por parte de bacterias, diatomeas, moluscos y crustáceos, et-  
cetera. En entorno marino toda superficie experimenta el biofouling, lo cual da lugar a uno de los mayores problemas en las superficies en la tecnología marina. Unos recubrimientos especiales de la superficie, los llamados “recu-  
20 brimientos antifouling”, se ocupan de impedir la vegetación en cascos de barcos, estructuras marinas, plataformas petrolíferas, instalaciones de puertos y conducciones, así como en otras estructuras submarinas artificiales. Es conocida la dotación de recubrimientos antifouling en los cascos de barcos, plataformas petrolíferas e instalaciones de puertos.

25 El documento TRGS516 (Reglas técnicas para sustancias peligrosas, antifouling, edición 1996) refleja el estado de las exigencias técnicas de seguridad, de medicina del trabajo, higiénicas, así como científicas del trabajo a las sustancias peligrosas en cuanto a introducirlas y a manejarlas. La misma regula la utilización de pinturas antifouling muy venenosas, venenosas y nocivas para la salud. Los recubrimientos antifouling conocidos se basan bien en formas de la limpieza mecánica o en la eliminación de biocidas tóxicos de recubrimientos matriciales o en una combinación de ambos. Para la limpieza mecánica se generan, mediante la utilización de teflón o silicona en el recubrimiento,  
30 superficies fuertemente resbaladizas, que impiden la adherencia de sustancias fouling.

35 Además, se diferencia entre recubrimientos insolubles y solubles. Los recubrimientos antifouling insolubles presentan una elevada resistencia al desgaste y los recubrimientos antifouling solubles son autoerosionables y son desgastados lentamente por el agua que fluye. Los recubrimientos antifouling conocidos impiden mediante sus biocidas la fase de ocupación del proceso de fouling.

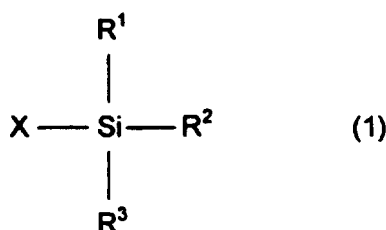
40 En el documento DE 101 17 945 se describe un recubrimiento antifouling libre de biocidas, configurado biomiméticamente como sistema dual compuesto, con una superficie autolimpiable, hidrodinámicamente muy lisa y nanoestructurada en forma de un componente formador de poros con tamaño de poros definido, que se orienta en función del tamaño de partícula de las partículas de polvo pegajosas y un componente que llena los poros, que presenta propiedades formadoras de gel o hidrófobas, adaptadas a las propiedades de adherencia de los biopolímeros adhesivos.

45 El documento EP 1 446 011 A1 describe una composición antifouling en base a 4-bromo-2-(4-clorofenil)-5-(trifluorometil)-1-H-pirrol-3-carbonitrilo.

El documento EP 1 457 531 A1 describe igualmente una composición antifouling sobre la base de un copolímero que contiene metal y del agente 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolin-3-one.

50 El documento EP 65 10 34 A1 describe una composición de pintura que evita la putrefacción, que contiene un óxido de cobre o tiocianato de cobre y una sal de cobre de 2-piridintiol-1 como compuesto activo.

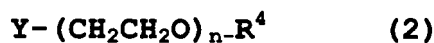
55 El documento EP 64 66 30 describe una composición de recubrimiento que contiene como componentes esenciales uno o varios medios antifouling y uno o varios copolímeros, que puede obtenerse a partir de una mezcla de monómeros que incluye el monómero A de la fórmula (1)



## ES 2 338 592 T3

siendo R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> respectivos grupos, elegidos de entre los grupos alquilo, grupos cicloalquilo y grupos arilo, y que pueden ser idénticos o diferentes entre sí y siendo X un grupo ariloiloxi, un grupo metacrililoiloxil, un grupo maleinoiloxil o un grupo fumaroiloxi y un monómero B de la fórmula (2)

5



10

donde R<sup>4</sup> es un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo o grupo arilo, Y un grupo ariloiloxi, un grupo metacrililoiloxil, un grupo maleinoiloxil o un grupo fumaroiloxi y n es un número entero de 1 a 25, y la cantidad del medio antifouling es de 0,1 a 80% en peso sobre la base del peso del componente sólido de la composición de recubrimiento.

15

En los biocidas se distingue entre “biocidas metalorgánicos”, como arsénio, cobre y estaño tributilo, y “biocidas naturales”, con los que muchos organismos marinos protegen su propia superficie frente al biofouling. Los mismos pueden actuar como agentes biógenos, antibacterianos, antialgales, fungicidas y antimicrofouling. No obstante, crece en base a la legislación cada vez más estricta la demanda de métodos de protección frente a la vegetación no tóxicos en su conjunto.

20

Los agentes antimicrobianos como quitosán, 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenileter y sales amónicas cuaternarias impiden de manera efectiva la ocupación de superficies del material de sustrato por parte de bacterias, hongos, virus, algas, diatomeas, moluscos y crustáceos en un entorno aéreo, entorno acuoso y sistemas aire-agua, actuando así como antibacterianos, antimicóticos, fungicidas, algicidas y antivirales.

25

El recubrimiento antifouling es neutral respecto al agua y al medio ambiente. El mismo es de elaboración sencilla y puede aplicarse mediante pulverización (aerosol) o pincel sobre las superficies. Debido a la inclusión de sustancias activas en la matriz de SiO<sub>2</sub>, las mismas pueden no disolverse o eliminarse por lavado. Además, es ventajoso que su efectividad no descienda a lo largo del tiempo.

30

Además, es ventajoso incluir óxidos metálicos, por ejemplo AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o TiO<sub>2</sub> en la matriz de SiO<sub>2</sub>. Este recubrimiento antifouling correspondiente a la invención se caracteriza así por un fuerte efecto hidrofóbico u oleofóbico.

35

Una superficie tratada con el recubrimiento antifouling correspondiente a la invención es una base de adherencia muy mala para polímeros y/o para microorganismos, con lo que apenas pueden formarse colonias, siendo los agentes bioestáticos sustancias activas antimicrobianamente, al contacto con las cuales los microorganismos detienen su crecimiento. Además, presenta la misma un espesor correspondiente a la zona nanométrica y es muy resistente frente a ácidos y bases. Los recubrimientos que contienen teflón y/o fluorocarbono o silicona, que pueden provocar la adherencia de microorganismos debido a su superficie lisa, son simplemente hidrófobos, pero no oleófobos, parcialmente incluso oleófilos, con lo que los microorganismos se asientan sin problemas en sus superficies mojadas por aceite y pueden tener lugar procesos de biofouling. Además, estos recubrimientos no son resistentes a la abrasión y están sometidos por lo tanto a un fuerte desgaste. En cuanto a su tratamiento, estos recubrimientos han de evaluarse igualmente de manera crítica, ya que contienen disolventes basados en alcohol.

40

45

Los recubrimientos metalorgánicos que contienen arsénio, cobre o tributilestaño son biocidas, ensucian fuertemente el agua y con ello cargan fuertemente el medio ambiente. Además, las pinturas que contienen tributilestaño incluso están prohibidas en Estados Unidos desde 01.06.2005. Además, estos recubrimientos no resistentes a la abrasión son erosionantes y los desgasta el agua fluyente. Los agentes biocidas se encuentran cada vez más en la cadena alimenticia hasta el ser humano y son por ello en gran medida nocivos para el ser humano y para el medio ambiente.

50

El recubrimiento antifouling a escala nano a base de SiO<sub>2</sub>, por el contrario, cumple con la exigencia de acción tanto hidrófoba como también oleófoba. Los microorganismos sólo se adhieren muy difícilmente a esta superficie y por lo tanto no pueden apenas formar colonias. Debido a la complejidad de la capa de SiO<sub>2</sub> polimerizada mediante productos químicos antibacterianos, se genera un antifouling que no puede eluirse y que es neutral respecto al agua.

55

### *Recubrimiento de cartonajes*

Es además objeto de la invención un recubrimiento del tipo antes citado en forma de un recubrimiento de embalajes.

60

Otra tarea de la invención es proporcionar un recubrimiento, así como procedimientos para proteger frente a la humedad de embalajes, como cartonajes a base de papel y cartón, así como también sobre la base de elementos textiles y tejidos de distinto tipo, frente a la lluvia, nieve, agua de condensación, agua marina, humedad relativa del aire extremadamente alta y microorganismos, manteniendo a la vez la actividad respiratoria (capacidad de difusión) sobre la base de recubrimientos de SiO<sub>2</sub> ultradelgados y a la vez protección antimicrobiana, así como un procedimiento para ello.

65

Los embalajes, como cartonajes, sirven como embalajes de bienes y mercancías de todo tipo, para garantizar un transporte de la mercancía a transportar lo más seguro posible, es decir, se pretende lograr un recubrimiento antifouling.

## ES 2 338 592 T3

Al respecto el embalaje no sólo debe proteger el contenido frente a daños de tipo mecánico, sino que también debe proteger el embalaje la mercancía transportada frente a perjuicios debidos al agua o a la humedad. Al respecto están sometidas las mercancías a transportar a humedad del tipo más diverso, como por ejemplo lluvia, nieve, agua de condensación, agua de mar, humedad relativa del aire extremadamente alta o bases de apilamiento húmedas. La humedad o los cartonajes dañados por la humedad sufren disminuciones del valor, por ejemplo debido a deformaciones lineales, indicios de torcimiento, modificaciones en la lisura y el color, reducción de la resistencia mecánica al desgarro y ondulación. En el almacenamiento en pilas da lugar un exceso de humedad a que se hinchen las fibras en los lotes que se encuentran en el borde, que así pueden ondularse en sus bordes, entre otras cosas. Estos daños son irreversibles, ya que durante el posterior secado puede llegarse a deformaciones como consecuencia de tensiones internas cuando la distribución de la humedad es irregular dentro de la hoja, llegándose a la formación de manchas (bordes de secado). El rezumo de la carga puede aparecer especialmente en viajes del frío al calor o bien al descargar en puertos trópicos, cuando la mercancía no ha sido calentada suficientemente durante el viaje y por ejemplo al abrir la tapa de la escotilla o bien las puertas de los contenedores se expone al aire caliente del entorno. Una cierta actividad respiratoria es claramente deseable en algunos embalajes, cuando por ejemplo se embalan productos que tras ser embalados siguen emitiendo humedad. En el sector de la industria farmacéutica y de la medicina se empaquetan algunos productos por ejemplo en caliente y con humedad. Existe por lo tanto la necesidad de embalajes que estén en condiciones de ceder humedad de dentro a fuera pero que a la vez sean estancos al agua de fuera a dentro.

Se conoce la dotación de embalajes, es decir, cartonajes, en la parte exterior de recubrimientos de polietileno (PE), para evitar la penetración de agua en forma de lluvia, nieve, agua de condensación, agua de mar, humedad relativa del aire extremadamente alta o bases de apilado húmedas en los embalajes. No obstante, a la vez impide el recubrimiento de polietileno la difusión de humedad, por ejemplo que la humedad residual del producto a embalar llegue desde el interior hasta el exterior. El recubrimiento de polietileno aportado desde fuera actúa en este punto como una barrera al vapor, que condensa la humedad dentro del cartón, así como sobre el mismo. Mediante la absorción de humedad del interior, queda considerablemente perjudicada la estabilidad del cartón, en particular en los primeros tres a cinco días. Durante este tiempo la frecuencia de los procesos de transporte, descarga y almacenamiento es máxima. Debido a ello, están programados previamente daños en el cartón, lo que ocasiona inmensos costes para eliminar los daños.

Las moléculas de agua condensadas son unas 700 veces mayores que las moléculas de agua en forma de vapor, es decir, el vapor de agua está en condiciones de difundirse a través del recubrimiento. Las moléculas condensadas son bastante más grandes y quedan por ello retenidas en la superficie. El recubrimiento es vítreo debido a la matriz de SiO<sub>2</sub> polimerizada y debido a ello ventajosamente muy resistente a la abrasión, a los ácidos y a las bases, así como resistente a los arañazos.

Es tarea de la invención lograr un recubrimiento de embalajes novedoso que evite los inconvenientes del recubrimiento de polietileno (barrera al vapor), que presente a la vez propiedades de impermeabilidad al agua y de respiración activa, que sea hidrófobo y a la vez oleófobo y antimicrobiano y que así reduzca económicamente la cantidad de daños y que se ocupe de que los embalajes incluso puedan utilizarse varias veces.

Esta tarea se resuelve mediante la utilización de la composición de recubrimiento del tipo antes descrito sobre/en embalajes, como cartonajes a base de papel y de cartón, así como también a base de productos textiles y tejidos y géneros de punto.

### *Recubrimiento para acuarios/terrarios*

Otro objeto de la invención es un recubrimiento del tipo antes citado de acuarios o terrarios, en particular de acuarios de agua de mar o de agua dulce.

### *Recubrimiento de materiales orgánicos*

Otro objeto de la invención es un recubrimiento en el que el material de sustrato está compuesto por los materiales orgánicos, en particular lana, algodón (celulosa), tejidos, papel, cartón, esponja natural, esponja artificial, cuero, madera, cartón y plásticos.

Como sustrato pueden utilizarse superficies compuestas por plástico, madera, cuero, tejidos, fieltros, velos, géneros no tejidos y géneros de punto. Debido a las características dúctiles de los recubrimientos, pueden tratarse todas las formas geométricas, resultando entonces siempre una superficie muy lisa, homogénea, con la mínima tensión superficial.

### *Recubrimiento de materiales inorgánicos*

Otro objeto de la invención es un recubrimiento del tipo antes citado, en el que el material de sustrato está compuesto por materiales inorgánicos, en particular metal, vidrio, piedra artificial como hormigón, ladrillo, baldosines, fachadas, revoque.

Otro objeto de la invención es un recubrimiento del tipo antes citado, en el que el material de sustrato son materiales compuestos como plástico reforzado con fibra de vidrio y/o tejido metal-plástico.

## ES 2 338 592 T3

### *Recubrimiento de plásticos*

Otro objeto de la presente invención es un recubrimiento del tipo antes citado en el que el material de sustrato contiene fibras artificiales, fieltros y tejidos, en particular de poliéster, polipropileno, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, poliacrilonitrilo, poliamida, poliimida, poliaramida, aramida, metaaramida, paraaramida, politetrafluoretileno, fluoruro de polivinilideno, sulfuro de polifenileno.

### *Fabricación del recubrimiento*

La presente invención tiene además como tarea básica proporcionar un procedimiento para fabricar el recubrimiento antes descrito.

La invención se refiere así a un procedimiento para fabricar un recubrimiento del tipo antes descrito, en el que

- en una primera etapa del procedimiento se realiza la formación de un sol-gel con partículas a escala nano de la manera de por sí conocida mediante hidrólisis de un precursor en agua y
- en una segunda etapa del procedimiento, se llevan al agua salina los agentes antimicrobianos del tipo antes citado disueltos/dispersos en un disolvente hidrófilo.

Aquí es preferible que el precursor se elija dentro del grupo de los alquiltrietoxisilanos y de los aminopropiltri-  
toxisilanos, al que se ha añadido hasta un 20% en peso de  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $MgO$  y/o  $V_2O_5$  referido a la proporción total de  $SiO_2$  y que la transformación se realice dentro de 0,5 a 72 horas a temperaturas de 5°C hasta 60°C.

Además, es preferible que el disolvente hidrófilo se elija a partir de agua y/o alcoholes lineales o ramificados con hasta 6 átomos de carbono, en particular alcoholes que contienen agua, en particular etanol.

### *Aplicación del recubrimiento*

La invención tiene además como base la tarea de proporcionar un procedimiento para aplicar el recubrimiento.

La invención se refiere por lo tanto además a un procedimiento para aplicar la composición de recubrimiento sobre materiales de sustrato del tipo antes descrito mediante toma de contacto con la superficie, en particular pulverizado, inmersión, centrifugado, pintado, vertido, fulardado, vertido pelicular y rociado con al menos un pulverizador. El recubrimiento o la mejora de la superficie puede realizarse mediante los procedimientos usuales como pulverizado (spray coating), inmersión (dip coating), centrifugado (spin coating), pintado, vertido. Igualmente es posible y están comprobados procedimientos industriales de recubrimiento como fulardización, máquinas de rociado pelicular, barras pulverizadoras con uno o varios pulverizadores.

La presente invención se refiere finalmente a diversos tipos de utilización de la aplicación de la composición de recubrimiento.

### *Anti-fouling*

Básicamente puede utilizarse la composición de recubrimiento correspondiente a la invención del tipo antes citado como medio antifouling para superficies en contacto con agua, en particular con agua del mar y de lagos.

### *Recubrimiento de cartonajes*

Además, puede utilizarse la composición de recubrimiento correspondiente a la invención del tipo antes citado sobre/en embalajes, como cartonajes a base de papel y cartón, así como también a base de elementos textiles y tejidos y géneros de punto.

### *Protección frente a corrosión para aparatos técnicos y recipientes*

La presente invención se refiere además a la utilización de la citada composición de recubrimiento como protección frente a corrosión de aparatos técnicos o recipientes, en particular intercambiadores de calor, enfriadores de vaporización, tuberías de calderas, superficies de calentamiento, adsorbedores de aspersión, secadores de aspersión, grupos refrigeradores, chimeneas metálicas, catalizadores, turbinas, ventiladores, reactores, silos para alimentos, silos para cemento, silos para cal y silos para carbón.

### *Protección frente a la corrosión de superficies de vidrio*

La presente invención se refiere además a la utilización de la composición de recubrimiento antes citada como protección frente a la corrosión para la corrosión del vidrio de superficies de vidrio, en particular ventanas, puertas de vidrio, elementos de construcción y elementos de fachada de vidrio.

*Capa de protección antimicrobiana*

La presente invención se refiere además a la utilización de la composición de recubrimiento como capa de protección antimicrobiana de armarios frigoríficos, arcas de refrigeración y salas de refrigeración, en particular en factorías de fraccionamiento y tratamiento de la carne.

La presente invención se refiere además a la utilización de la composición de recubrimiento como capa de protección antimicrobiana de superficies en salas de utilización industrial o privada, en particular hospitales, viviendas para la tercera edad, factorías de fraccionamiento de la carne, instalaciones de fabricación de alimentos, grandes cocinas, así como en vehículos, en particular aeronaves, autobuses para personas, barcos, trenes y tranvías.

La presente invención se refiere además a la utilización de la composición de recubrimiento como capa de protección antimicrobiana de máquinas de producción en la industria de la alimentación.

Los espacios y vehículos antes citados son, debido a los múltiples usuarios y al tipo de alimentos procesados allí conservados, siempre muy sensibles a que se presenten repetidamente microorganismos, que por lo demás se depositan en las superficies de los espacios. Esto puede reducirse/evitarse mediante la citada (composición de) recubrimiento.

20 *Extensibilidad del recubrimiento*

La composición correspondiente a la invención se caracteriza finalmente porque presenta una extensibilidad respecto al tamaño inicial de hasta el 250%.

La presente invención se describirá a continuación más en detalle básicamente mediante ejemplos de ejecución en forma de ejemplos de fabricación y ejemplos de aplicación.

## Ejemplo de ejecución 1

30 *Substrato textil*1. *Fabricación de un sol-gel de SiO<sub>2</sub> acuoso biocida*

Se mezclan 100 ml de tetraetoxisilano, 400 ml de agua y 200 ml de ácido clorhídrico 0,01 N a la temperatura ambiente (20°C) y se agitan continuamente (aprox. 5 horas). Entonces se forma un sol-gel acuoso, con una proporción de sólido de aprox. 4,5 % de SiO<sub>2</sub> con un tamaño medio de partículas de 6 nm. En una segunda etapa se mezclan y agitan 100 ml de este sol-gel con 100 ml de una solución al 2% de la combinación biocida (relación de mezcla 50% de chitosán 2s, 25% de triclosán y 25% de bromuro de cetiltrimetilamonio) en 5% de ácido acético. El sol-gel que así se forma puede aplicarse mediante diversas variantes sobre sustratos textiles.

2. *Fabricación del recubrimiento de SiO<sub>2</sub> biocida sobre un sustrato textil*

Un fieltro de sulfuro de polifenileno en formato DIN A4 se recubrió mediante inmersión con la solución descrita bajo 1. A continuación se secó el sustrato a la temperatura ambiente durante 24 horas, resultando tras finalizar la fase de secado el recubrimiento de unos 150 nm de espesor de capa sobre las fibras (ver figura 2). Entonces se transformó por completo la solución salina en un gel que rodeaba por completo las fibras individuales de la estructura de fieltro.

3. *Comprobación antimicrobiana de la muestra de fieltro*

La determinación del efecto biocida se realizó apoyándose en el documento EN 1040 por medio del Instituto Fresenius. Al respecto se utilizaron los organismos de prueba *staphylococcus aureus* (ATCC 6538) y *pseudomonas aeruginosa* (ATCC 15442). Con ayuda del procedimiento de neutralización de dilución y de filtración con membrana pudo mostrarse que sobre la superficie de recubrimiento se observaba una reducción de bacterias en el factor 10<sup>5</sup> tras un tiempo de exposición de 60 minutos.

## Ejemplo de ejecución 2

60 *Substrato de plástico*1. *Fabricación de un sol-gel de SiO<sub>2</sub> acuoso biocida*

Se mezclan y agitan continuamente 100 ml de tetraetoxisilano, 400 ml de etanol y 200 ml de ácido clorhídrico 0,01 N a la temperatura ambiente (20°C) durante unas 5 horas. Entonces se forma un sol-gel de SiO<sub>2</sub> líquido con una proporción de sólido de aproximadamente 4,5% de SiO<sub>2</sub> con un tamaño medio de partículas de 6 nm. En una segunda etapa se mezclan y agitan 100 ml de este sol-gel con 100 ml de una solución al 2% de triclosán en 5% de ácido acético. El sol-gel que así resulta puede aplicarse mediante diversas variantes sobre sustratos de plástico.

## ES 2 338 592 T3

### 2. Fabricación del recubrimiento de SiO<sub>2</sub> biocida sobre un sustrato de plástico

Una placa de plástico de PVC con unas dimensiones de 30 cm x 30 cm se recubrió mediante pulverización con la solución descrita bajo 1. A continuación se secó el sustrato a la temperatura ambiente durante 24 horas y tras finalizar la fase de secado se formó un recubrimiento de unos 150 nm de espesor de capa sobre la placa de plástico. Entonces se recubrió por completo la superficie de la placa.

### 3. Comprobación antimicrobiana de la placa de plástico

La determinación del efecto biocida se realizó apoyándose en el documento EN 1040 por medio del Instituto Fresenius. Se utilizaron las bacterias *Corynebacterium minutissimum* (gram positivo), *Propionibacterium acnes* (gram positivo), *Staphylococcus aureus* (gram positivo), *Staphylococcus epidermitis* (gram positivo), *Streptococcus mutans* (gram positivo), *Escherichia coli* (gram-negativo) y *Pseudomonas aeruginosa* (gram-negativo). Con ayuda del procedimiento de neutralización de dilución y de filtración con membrana pudo mostrarse que sobre la superficie de recubrimiento se observaba una reducción de bacterias en el factor 10<sup>5</sup> tras un tiempo de exposición de 60 minutos.

### Ejemplo de ejecución 3

#### Prueba comparativa

Se prepararon 8 placas de plástico según el ejemplo de ejecución 2 para una prueba comparativa. En una primera etapa se limpiaron las placas con un agente tensoactivo fuertemente catiónico y a continuación se realizó una limpieza de precisión en una segunda etapa con una solución de isopropanol. Las placas 1 a 8 se recubrieron como sigue:

placa 1	no recubierta (muestra 0)
placa 2	recubrimiento de SiO <sub>2</sub> con chitosán + triclosán (al 2%)
placa 3	recubrimiento de SiO <sub>2</sub> con chitosán + triclosán (al 5%)
placa 4	recubrimiento de SiO <sub>2</sub> con chitosán + Quats (al 2%)
placa 5	recubrimiento de SiO <sub>2</sub> con chitosán + Quats (al 5%)
placa 6	recubrimiento de SiO <sub>2</sub> con triclosán + Quats (al 2%)
placa 7	recubrimiento de SiO <sub>2</sub> con triclosán + Quats (al 5%)
placa 8	recubrimiento de SiO <sub>2</sub> con chitosán + triclosán + Quats (al 2%)
placa 9	recubrimiento de SiO <sub>2</sub> con chitosán + triclosán + Quats (al 5%)

(Quat = sal cuaternaria)

## ES 2 338 592 T3

Para comprobar el efecto antibacteriano de los distintos recubrimientos frente a bacterias, se utilizó la prueba de bacterias luminosas según el Dr. Lange (DIN 38 412 L 34/341), que se emplea como prueba relativa a la toxicidad de aguas residuales. Como bacteria de prueba se utilizaron bacterias luminosas del tipo "Vibrio fischeri" (NRRL-B-11117, gram-negativ). Esta prueba se basa en la capacidad de determinadas bacterias marinas de ser luminosas. Estas  
5 luces se deben a que corren procesos enzimáticos que dependen del intercambio de sustancias energéticas (sistema Luciferina-Luciferasa). Pero si estos seres vivos llegan a un medio tóxico, queda bloqueada su fuerza luminosa. La toxicidad de sustancias individuales, mezclas de sustancias o eluidos se calcula fotométricamente como bloqueo a la luz. A partir del grado de bloqueo de la luz pueden obtenerse conclusiones relativas al grado de bloqueo al crecimiento.

10 En una primera etapa se reactivan las bacterias luminosas conservadas del tipo NRRL-B-11177 en una solución nutritiva y se mide fotométricamente la luminosidad de partida y con ello se define la muestra cero. A continuación se aplica la solución de bacterias luminosas sobre el sustrato a analizar mediante una pipeta. Tras respectivamente 20, 40, 60, 80, 100, 120 y 140 minutos se mide fotométricamente la fuerza luminosa y se compara con el valor de partida de la muestra cero. El descenso de la fuerza luminosa se registra como valor de porcentaje del "bloqueo al crecimiento  
15 referido a la muestra cero" a lo largo del tiempo.

Se utilizó el puesto de medida del Dr. Lange LUMISTox, compuesto por el aparato de medida LUMISTox, el aparato atemperador LUMIStherm y la termoimpresora LD 100; ver al respecto por ejemplo

20 <http://www.rz.fh-ulm.de/labore/chemie/AUSSTATTUNG/BIOLUM/Biolum.htm>

La figura 4 muestra el bloqueo al crecimiento de los distintos recubrimientos en % medido a lo largo del tiempo.

25 El efecto a largo plazo en relación con el efecto antimicrobiano pudo comprobarse con éxito. También después de más de 12 meses pudieron observarse significativas limitaciones al crecimiento superiores al 90%.

Ejemplo de ejecución 4

30 *Casco de barco*

Se cortaron 4 placas de cada una 30 × 30 cm, de un casco de yate utilizado, liberado mediante chorro de arena de las pinturas antifouling existentes. Las pinturas se eliminaron hasta dejar libre la capa de recubrimiento de gel. A continuación se emplasteció la capa de recubrimiento de gel con relleno y se pulimentó. A continuación se trataron las  
35 placas con una pintura de imprimación de vinilo y se pintaron dos veces con una pintura para cascos de embarcaciones usual en el mercado (producto fabricado por Jotun Hardtop 2K). Se trataba de una pintura de 2 componentes en base a poliuretano. Tras el secado de la pintura se aplicaron distintos recubrimientos según el ejemplo de ejecución 2. Entonces se aplicaron las siguientes combinaciones de biocida.

40

45 placa 1	recubrimiento de SiO <sub>2</sub> con chitosán + triclosán (al 2%)
placa 2	recubrimiento de SiO <sub>2</sub> con chitosán + Quats (al 2%)
50 placa 3	recubrimiento de SiO <sub>2</sub> con triclosán + Quats (al 2%)
55 placa 4	recubrimiento de SiO <sub>2</sub> con chitosán + triclosán + Quats (al 2%)

(Quat = sal cuaternaria)

60

65 Para comprobar el efecto antimicrobiano se realizó de nuevo la prueba con bacterias luminosas descrita en el ejemplo de ejecución 3. Pudieron observarse resultados casi idénticos, tal como se muestra en la figura 4.

## ES 2 338 592 T3

### Ejemplo de ejecución 5

#### Cartonajes

- 5 Se dotaron 8 placas de cartón de 30 x 30 cm cada una, fabricadas de un material de cartonaje usual en el mercado, con un peso superficial de unos 400 g/m<sup>2</sup>, según el ejemplo de ejecución 1, de distintos recubrimientos de biocida.

10	placa 1	no recubierta (muestra 0)
	placa 2	recubrimiento de SiO <sub>2</sub> con chitosán + triclosán (al 2%)
15	placa 3	recubrimiento de SiO <sub>2</sub> con chitosán + triclosán (al 5%)
20	placa 4	recubrimiento de SiO <sub>2</sub> con chitosán + Quats (al 2%)
25	placa 5	recubrimiento de SiO <sub>2</sub> con chitosán + Quats (al 5%)
30	placa 6	recubrimiento de SiO <sub>2</sub> con triclosán + Quats (al 2%)
35	placa 7	recubrimiento de SiO <sub>2</sub> con triclosán + Quats (al 5%)
	placa 8	recubrimiento de SiO <sub>2</sub> con chitosán + triclosán + Quats (al 2%)
40	placa 9	recubrimiento de SiO <sub>2</sub> con chitosán + triclosán + Quats (al 5%)

45 (Quat = sal cuaternaria)

- 50 A continuación se sometieron las placas de cartón a una prueba antibacteriana. También aquí se utilizó de nuevo la prueba de bacterias luminosas según el Dr. Lange. No sorprendió que también en esta prueba se obtuviesen resultados casi idénticos, tal como se refleja en la figura 4. Puesto que los procesos biológicos se desarrollan sobre el recubrimiento biocida, la calidad del substrato no tiene ninguna influencia sobre el efecto antibacteriano.

### 55 Ejemplo de ejecución 6

#### Extensibilidad

- 60 Tal como se describe en el ejemplo de ejecución, se dotó una fibra de poliamida con aprox. 0,80 mm de diámetro del recubrimiento correspondiente a la invención, pero también de un recubrimiento sin sustancia activa y a continuación se dobló. Entonces se observa claramente que en ambos casos en el radio exterior de la fibra no se presenta ninguna grieta y en el radio interior de la fibra sólo aparecen ligeros aplastamientos. La estructura de polímero del recubrimiento de SiO<sub>2</sub>, aquí mostrada a modo de ejemplo para la fibra, da lugar a propiedades que no se conocen para estructuras de SiO<sub>2</sub> cristalinas, a saber ductilidad, elasticidad y extensibilidad. En función de la elasticidad del substrato, pueden  
65 alcanzarse extensibilidades de hasta un 250%.

La presente invención se describirá más en detalle mediante figuras.

## ES 2 338 592 T3

Se muestra en:

figura 1: una fotografía REM del recubrimiento según el ejemplo de fabricación 1 sobre una fibra PPS (aumento 1500x)

figura 2: una fotografía REM del recubrimiento antes citado sobre una fibra PES (aumento 1500x)

figura 3: una fotografía REM del recubrimiento antes citado sobre un sustrato de metal

figura 4: muestra el efecto antibacteriano de distintos recubrimientos a lo largo del tiempo

figura 5: muestra la extensibilidad del recubrimiento antes citado sobre una fibra PA.

La figura 1 muestra la superficie muy lisa del recubrimiento, que no muestra porosidad en ningún punto. Los poros que se encuentran en las fibras quedan cubiertos por el recubrimiento.

La figura 2 muestra igualmente la estructura superficial muy lisa del recubrimiento, así como la envoltura completa de la fibra redonda. Sólo la superficie lisa juntamente con una tensión superficial muy baja logra las propiedades hidrófobas y oleófobas que contribuyen a dificultar la colonización de microorganismos. Se conocen numerosos microorganismos que antes de la ocupación del sustrato prácticamente comprueban emitiendo una secreción pegajosa si la superficie es adecuada para una ocupación. Puesto que está secreción apenas queda adherida a la superficie oleófoba, no se llega en muchos casos en absoluto a una ocupación y en consecuencia a la formación de una colonia.

La figura 3 muestra el recubrimiento sobre un sustrato de metal. Puede observarse claramente que la capa homogénea no presenta poro alguno, sino que muestra una superficie cerrada, compacta.

La figura 4 muestra comparativamente el efecto antibacteriano de los recubrimientos correspondientes a la invención sobre superficies duras, aquí una placa de PVC frente a una placa no recubierta o a una placa sólo recubierta con dióxido de silicio a lo largo de un espacio de tiempo de hasta 140 minutos a la temperatura ambiente, es decir, unos 20°C. La placa no recubierta no mostraba en el marco de la imprecisión de medida ningún bloqueo al crecimiento y la placa recubierta sólo con dióxido de silicio alcanzó tras 60 minutos un bloqueo al crecimiento del 20% y tras 140 minutos del 40%.

La figura 5 muestra una fibra de poliamida con aproximadamente 0,80 mm de diámetro, dotada del recubrimiento correspondiente a la invención y que a continuación se dobla. Entonces puede observarse claramente que en el radio exterior de las fibras no se presenta grieta alguna y en el radio interior de las fibras sólo aparecen ligeros aplastamientos.

# ES 2 338 592 T3

## REIVINDICACIONES

1. Composición de recubrimiento antibacteriana que contiene de un 50% en peso hasta un 99,9% en peso, preferiblemente 80% en peso a 99% en peso, de un medio generador de SiO<sub>2</sub>, conteniendo la composición de recubrimiento 0,1% en peso hasta 50% en peso, preferiblemente 1% en peso hasta 20% en peso referido a la composición total,

**caracterizada** porque los agentes antibacterianos están elegidos a partir de al menos 2 compuestos de las siguientes clases de compuesto en forma de chitosanes y derivados de chitosán catiónicos, aniónicos o no iónicos desacetilados y/o fenoles del grupo de los dihidroxidifenilmetanos, -sulfuros y -éteres halogenados y/o sales amónicas cuaternarias sustituidas de los ácidos fosfóricos alcoholados.

2. Composición según la reivindicación 1,

**caracterizada** porque el agente generador de SiO<sub>2</sub> se elige a partir de

- 0 a 100% en peso, preferiblemente 1 a 99% en peso, de tetraetoxisilano,
- 0 a 100% en peso, preferiblemente 1 a 99% en peso, de trimetoximetilsilano y
- 0 a 100% en peso, preferiblemente 1 a 99% en peso, de dimetoxidimetilsilano.

3. Composición según la reivindicación 1 ó 3,

**caracterizada** porque el agente generador de SiO<sub>2</sub> contiene además hasta un 20% en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO y/o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, estando añadidos estos aditivos en cualesquiera relaciones de mezcla, preferiblemente en relaciones de mezcla de entre 0,1% en peso y 50% en peso del grupo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de manera especialmente preferente en relaciones de mezcla entre un 1% en peso y un 20% en peso del grupo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, y ZrO<sub>2</sub>.

4. Composición según la reivindicación 1,

**caracterizada** porque el dihidroxidifenilmetano, -sulfuro y -éter halogenado está elegido a partir de 5,5'-dicloro-2,2'-dihidroxi-difenilmetano, 3,5,3',5'-tetracloro-4,4'-dihroxidifenilmetano, 3,5,6,3',5',6'-hexacloro-2,2'-dihidroxi-difenilmetano, sulfuro de 5,5'-dicloro-2,2'-dihroxidifenilo, 2,4,5,2',4',5' sulfuro de hexaclorodihroxidifenilo, sulfuro de 3,5,3',5'-tetracloro-2,2'-dihroxidifenilo, 4,4'-dihidroxi-2,2'-dimetil-difenilmetano, 2,2'-dihidroxi-5',5'-difenileter o 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxi-difenileter.

5. Composición según la reivindicación 1 ó 4,

**caracterizada** porque el fenol es 2, 4, 4'-tricloro-2'-hidroxi-difenileter.

6. Composición según la reivindicación 1,

**caracterizada** porque se trata de chitosanes y derivados del chitosán, catiónicos, aniónicos o no iónicos desacetilados, preferiblemente cloruro de trimetilchitosanio, el dimetil- N<sub>-C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub></sub>- yoduro de alquil-chitosanio, sales cuaternarias de chitosán con aniones del ácido fosfórico, sales de sodio de O-carboximetilquitina, O-acilchitosán, N,O-acilchitosán, N-3-trimetilamonio-2-hidroxi-propil-chitosán y O-TEAE-yoduro de quitina.

7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 6,

**caracterizada** porque los chitosanes y derivados del chitosán son chitosanes y derivados del chitosán de baja molecularidad, encontrándose los pesos moleculares entre 1,0 x 10<sup>5</sup> g/mol y 3,5 x 10<sup>6</sup> g/mol, preferiblemente entre 2,5 x 10<sup>5</sup> g/mol y 9,5 x 10<sup>5</sup> g/mol.

8. Composición según la reivindicación 1,

**caracterizada** porque se trata de sales amónicas cuaternarias del ácido fosfórico alcoholado, presentando cada uno de los residuos alquílicos independientemente entre sí de 1 a 12 átomos de carbono y/o sales amónicas halogenadas, preferiblemente el bromuro de cetiltrimetilamonio, el cloruro de didecildimetilamonio, el cloruro de hexadecilpiridinio y el cloruro de polioxialquiltrialquilamonio.

9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 4 a 8,

**caracterizada** porque los agentes microbianos se encuentran en proporciones de mezcla entre 0,1% en peso a 99,9% en peso, preferiblemente 1 a 99% en peso, en particular 5 a 95% en peso.

10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, conteniendo además sustancias auxiliares y aditivos usuales, en particular catalizadores de policondensación ácidos y básicos y/o iones de fluoruro.

## ES 2 338 592 T3

11. Conjunto de aplicaciones que contienen la composición según las reivindicaciones 1 a 10 juntamente con medios de aplicación para limpiar y preparar los sustratos a recubrir, así como en forma de toallitas en bolsas empaquetadas individualmente.
- 5 12. Recubrimiento antibacteriano a escala nano, en particular de 50 nm hasta 500 nm, preferiblemente de entre 120 nm y 250 nm de espesor, que contiene una capa de SiO<sub>2</sub> polimerizada inorgánica no porosa, aplicada sobre un material de sustrato, conteniendo el recubrimiento un 0,1% en peso hasta un 50% en peso, preferiblemente un 1% en peso hasta un 20% en peso referido a la composición total, al menos de un agente antibacteriano en forma de quitosanos y derivados del quitosán catiónicos, aniónicos o no iónicos desacetilados y/o fenoles del grupo de los dihidroxidifenilmetanos, -sulfuros y -éteres halogenados y/o sales amónicas cuaternarias sustituidas del ácido fosfórico alcoholado,
- 10 **caracterizado** porque el agente antibacteriano se elige entre al menos 2 compuestos de las 3 siguientes clases de compuestos en forma de quitosanos y derivados del quitosán catiónicos, aniónicos o no iónicos desacetilados y/o fenoles del grupo de los dihidroxidifenilmetanos, -sulfuros y éteres halogenados y/o sales amónicas cuaternarias sustituidas del ácido fosfórico alcoholado.
- 15 13. Recubrimiento según la reivindicación 11,
- 20 **caracterizado** porque la capa de SiO<sub>2</sub> está compuesta al menos en parte por R-SiO<sub>n</sub> y/o R<sub>2</sub>-SiO<sub>n</sub>, siendo R = H, alquilo, aril-, epoxi-alquil- o aminoalquil- y n = 1,5 o mayor.
14. Recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 ó 12,
- 25 **caracterizado** porque la capa de SiO<sub>2</sub> contiene Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO y/o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en cualesquiera relaciones de mezcla, preferiblemente en relaciones de mezcla entre 0,1% en peso y 50% en peso del grupo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de manera especialmente preferente en relaciones de mezcla entre 1% en peso y 20% en peso del grupo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, y ZrO<sub>2</sub>.
- 30 15. Recubrimiento según las reivindicaciones 11 a 13,
- como recubrimiento para superficies duras, en particular como medio antifouling.
16. Recubrimiento según la reivindicación 11 a 13,
- 35 como recubrimiento de acuarios o terrarios, en particular de acuarios de agua marina o de agua dulce.
17. Recubrimiento según las reivindicaciones 11 a 13,
- 40 **caracterizado** porque el material de sustrato está compuesto por materiales orgánicos, en particular lana, algodón (celulosa), tejidos, papel, cartón, esponja natural, esponja artificial, cuero, madera, cartón y plásticos.
18. Recubrimiento según las reivindicaciones precedentes 11 a 13 en forma de un recubrimiento de embalajes.
- 45 19. Recubrimiento según las reivindicaciones precedentes 11 a 13,
- caracterizado** porque el material de sustrato está compuesto por materiales inorgánicos, en particular metal, vidrio, piedra artificial como hormigón, ladrillo, baldosas, fachadas, revoque.
- 50 20. Recubrimiento según las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizado** porque el material de sustrato contiene materiales compuestos como plástico reforzado con fibra de vidrio y/ o tejido metal-plástico.
21. Recubrimiento según las reivindicaciones precedentes 11 a 13,
- 55 **caracterizado** porque el material de sustrato contiene fibras artificiales, microfibras, fieltros y tejidos, en particular de poliéster, polipropileno, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, poliacrilonitrilo, poliamida, poliimida, poliaramida, aramida, metaaramida, paraaramida, politetrafluoretileno, fluoruro de polivinilideno, sulfuro de polifenileno.
- 60 22. Procedimiento para fabricar un recubrimiento según las reivindicaciones 11 a 13,
- caracterizado** porque
- 65 a. en una primera etapa del procedimiento se realiza la formación de un sol-gel con partículas a escala nano de la manera de por sí conocida mediante hidrólisis de un precursor en agua y
- b. en una segunda etapa del procedimiento, se llevan al agua salina los agentes antimicrobianos disueltos/dispersos en un disolvente hidrófilo según las reivindicaciones 1 ó 4 a 9.

## ES 2 338 592 T3

23. Procedimiento según la reivindicación 22,

5 **caracterizado** porque el precursor está elegido dentro del grupo de los alquiltrietoxisilanos y de los aminopropiltrietoxisilanos, al que se ha añadido hasta un 20% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$  y/o  $\text{V}_2\text{O}_5$  referido a la proporción total de  $\text{SiO}_2$  y porque la transformación se realiza dentro de 0,5 a 72 horas a temperaturas de 5°C hasta 60°C.

24. Procedimiento según la reivindicación 23,

10 **caracterizado** porque el disolvente hidrófilo está elegido a partir de agua y/o alcoholes lineales o ramificados con hasta 6 átomos de carbono, en particular alcoholes que contienen agua, en particular etanol.

15 25. Procedimiento para aplicar la composición de recubrimiento obtenida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 sobre materiales de sustrato según las reivindicaciones 15 a 21 mediante toma de contacto con la superficie, en particular pulverizado, inmersión, centrifugado, pintado, vertido, fulardado, vertido pelicular y barras pulverizadoras con al menos un pulverizador.

20 26. Utilización de la composición de recubrimiento según las reivindicaciones 1 a 10 como medio antifouling para superficies en contacto con agua, en particular agua de mares y lagos.

27. Utilización de la composición de recubrimiento según las reivindicaciones 1 a 10 sobre/en embalajes, como cartón a base de papel y cartón, así como también a base de productos textiles y tejidos y géneros de punto.

25 28. Utilización de la composición de recubrimiento según las reivindicaciones 1 a 10 como capa de protección antimicrobiana de armarios frigoríficos, arcas de refrigeración y salas de refrigeración en particular en factorías industriales de fraccionamiento y tratamiento de la carne.

30 29. Utilización de la composición de recubrimiento según las reivindicaciones 1 a 10 como capa de protección antimicrobiana de superficies en salas de utilización industrial o privada, en particular hospitales, viviendas para la tercera edad, factorías de fraccionamiento de la carne, instalaciones de fabricación de alimentos, grandes cocinas, así como en vehículos, en particular aeronaves, autobuses para personas, barcos, trenes y tranvías.

35 30. Utilización de la composición de recubrimiento según las reivindicaciones 1 a 10 como capa de protección antimicrobiana de máquinas de protección en la industria de la alimentación.

31. Recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14,

**caracterizado** por una extensibilidad respecto al tamaño inicial de hasta el 250%.

40

45

50

55

60

65

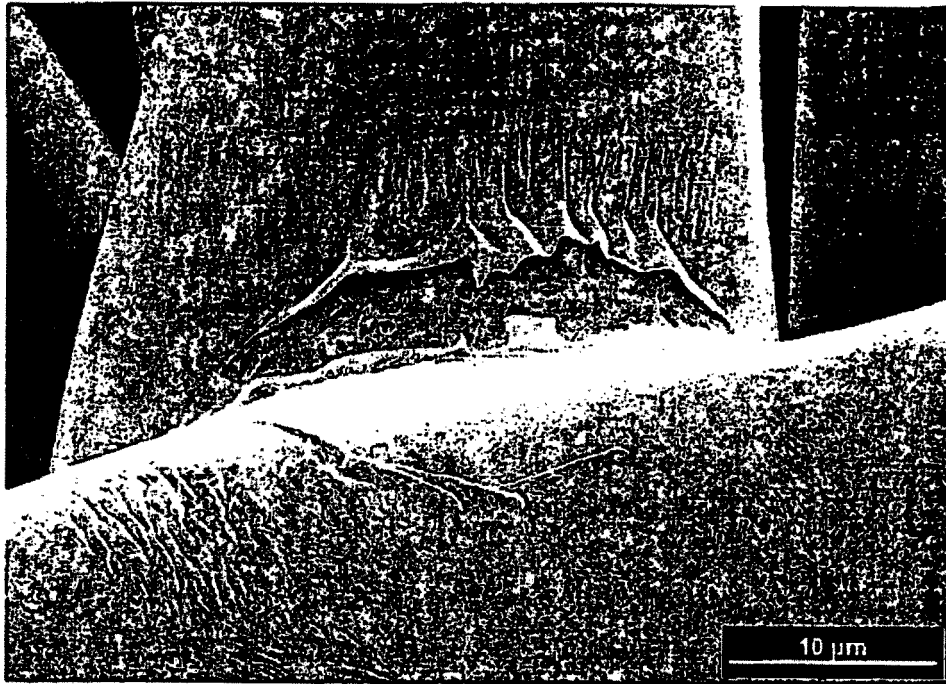


Fig. 1

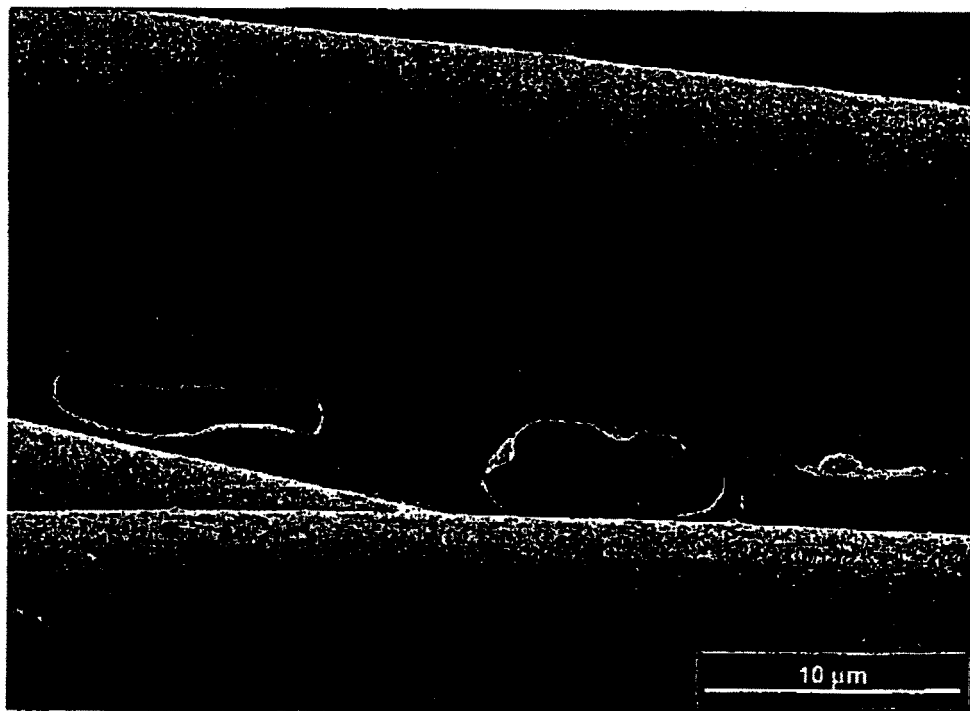


Fig. 2

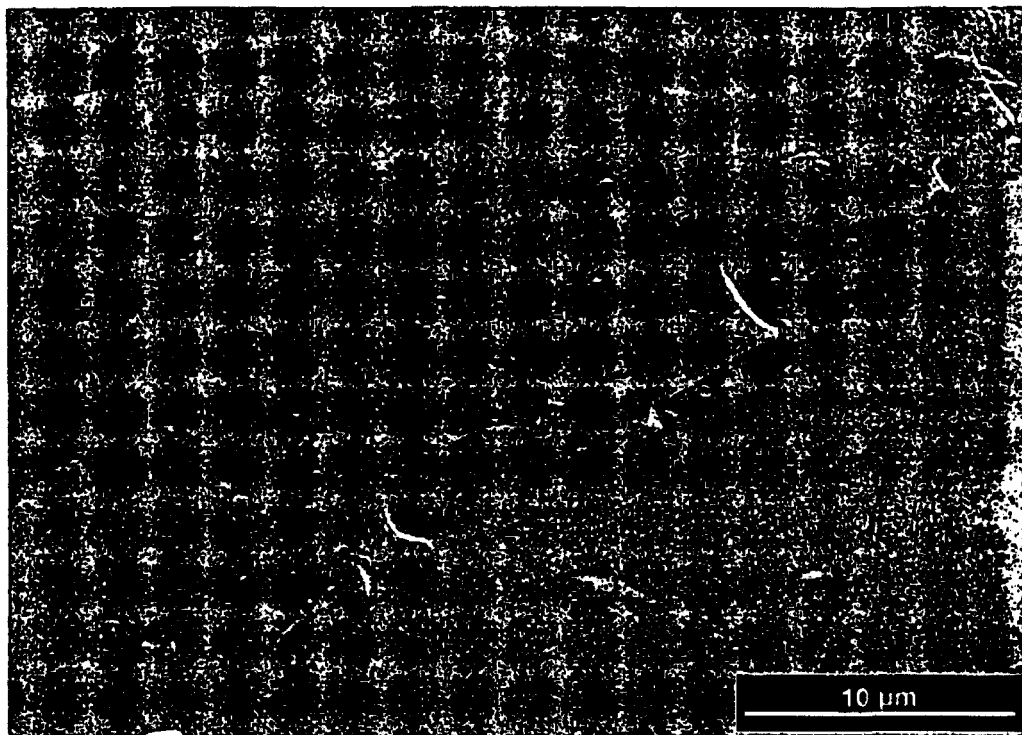


Fig. 3

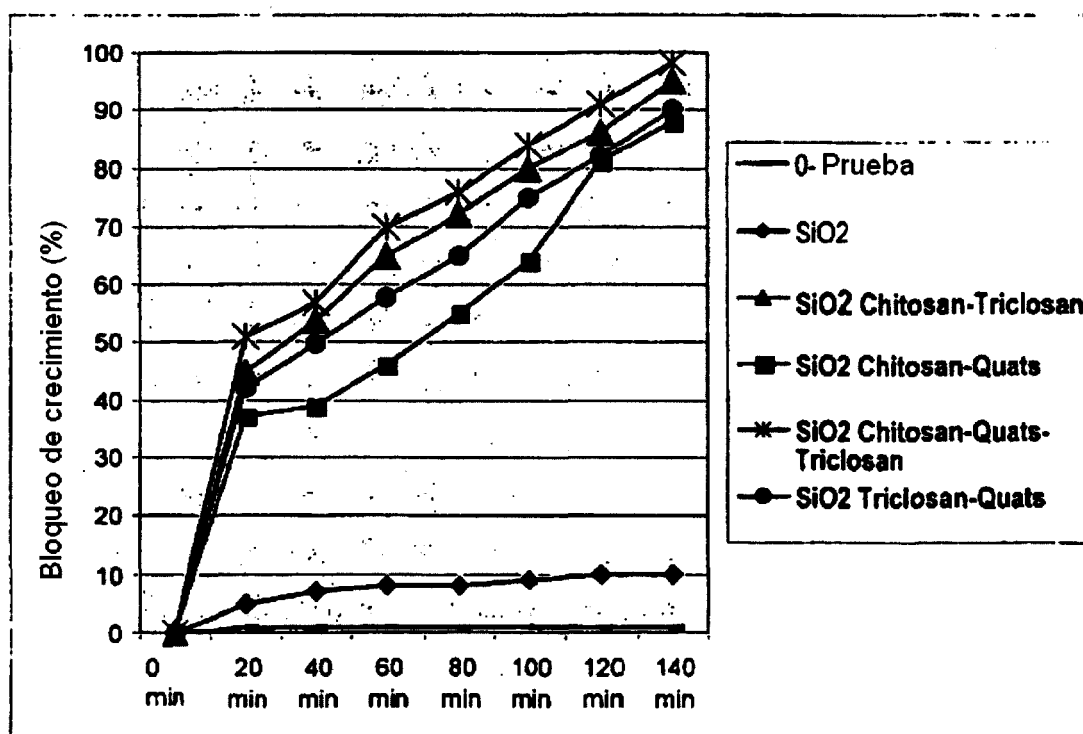


Fig. 4

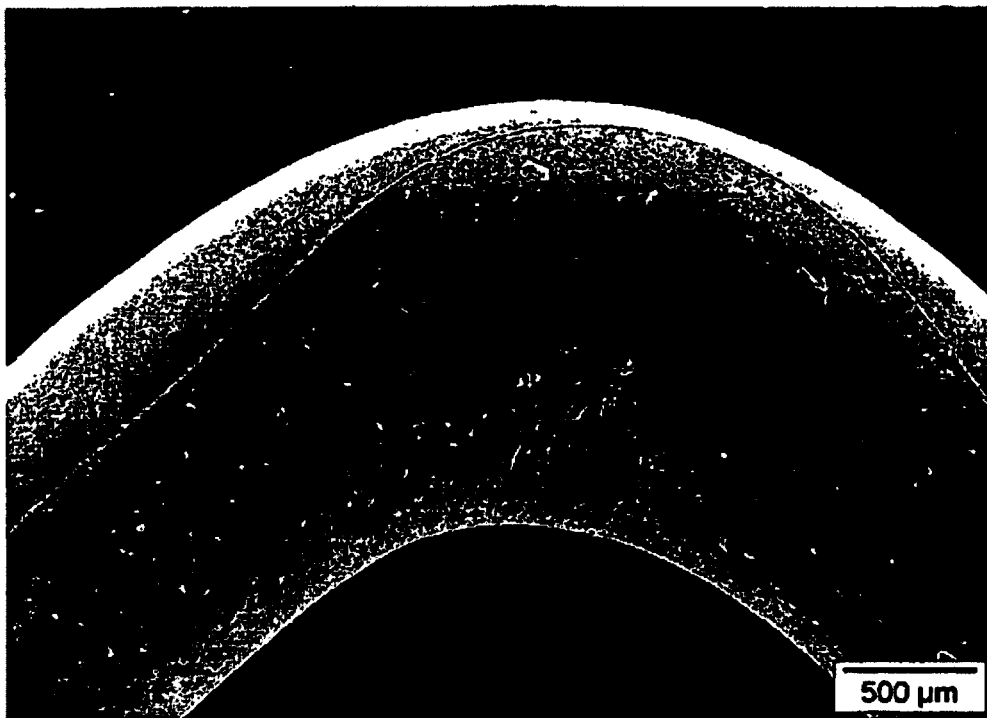


Fig. 5