



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 034**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/00** (2006.01)

**C23C 14/06** (2006.01)

**C23C 14/34** (2006.01)

**C03C 17/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05819143 .8**

96 Fecha de presentación : **16.12.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1828071**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.09.2007**

54

Título: **Proceso para la producción de un sustrato antimicrobiano de tipo vítreo.**

30

Prioridad: **16.12.2004 EP 04106648**  
**10.03.2005 EP 05101882**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**13.06.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**13.06.2011**

73

Titular/es: **AGC Glass Europe**  
**166 Chaussée de la Hulpe**  
**1170 Bruxelles, Watermael-Boitsfort, BE**

72

Inventor/es: **Pilloy, Georges;**  
**Hecq, André;**  
**Hevesi, Kadosa y**  
**Jacobs, Nadia**

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 361 034 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).

## DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción de un sustrato antimicrobiano de tipo vítreo

5 La presente invención se refiere a un proceso para la producción de un sustrato de tipo vítreo, en el cual al menos una de sus superficies tiene propiedades antimicrobianas, en particular antibacterianas o antifúngicas.

En el campo de los sustratos cerámicos, EP 653161, por ejemplo, describe la posibilidad de cubrir éstos con un vidriado compuesto de plata para proporcionar a los mismos propiedades antibacterianas.

10 En el campo de los sustratos de tipo vítreo, se conocen procesos de tipo sol-gel que proporcionan una superficie antimicrobiana. Estos procesos requieren una etapa de endurecimiento de la capa sol-gel, que implica temperaturas elevadas del orden de 500°-600°C (temperatura de sinterización). Se conocen también procesos que requieren que el sustrato se sumerja en una composición que comprende una sal de plata. En este caso, no se deposita una cama de plata sino que tiene lugar un intercambio iónico en la solución a una temperatura elevada.

15 Un proceso para producir un sustrato de vidrio que tiene propiedades antimicrobianas se conocen también por EP 1449816. Este proceso requiere a la vez una etapa de secado entre 20° y 105°C y un tratamiento térmico a 600-650°C. Este tratamiento térmico tiene algunas desventajas, particularmente con respecto a coste y uniformidad del producto. Además, el mismo hace que el proceso sea muy poco reproducible, dado que se ha encontrado que a estas temperaturas la difusión de la plata es muy rápida y una ligera variación en la duración del tratamiento térmico da como resultado una variación importante en la intensidad de difusión de la plata, y por consiguiente esto causa variación en las propiedades antibacterianas del sustrato. Puede indicarse también que un tratamiento térmico de este tipo causa una coloración amarilla indeseable de un sustrato de vidrio sosa-cal. Adicionalmente, con este proceso, después que ha sido tratado, el producto ya no puede cortarse en un tamaño particular, debido al proceso de templado necesario.

25 Por consiguiente, existe necesidad de proporcionar un sustrato de tipo vítreo, con propiedades antimicrobianas, que es fácil de utilizar y económico de producir.

30 La presente invención se refiere a un método de fabricación de un sustrato recubierto con al menos una capa mineral, seleccionada particularmente de óxidos metálicos, oxinitruros, oxicarburos, carburos, DLC (carbono símil-diamante) o nitruros, comprendiendo dicha capa al menos un agente antimicrobiano. En particular, la capa mineral puede seleccionarse de óxidos de silicio, estaño, cinc, titanio, niobio, aluminio, circonio o mezclas de los mismos, por ejemplo ZnSnOx. Nitruros particularmente preferidos son los nitruros de silicio, titanio y aluminio, y mezclas de los mismos.

35 El agente antimicrobiano puede seleccionarse de diversos agentes inorgánicos conocidos por sus propiedades antimicrobianas, en particular plata, cobre y cinc. Ventajosamente, el agente antimicrobiano se encuentra en forma metálica.

El sustrato es un sustrato de tipo vítreo, en particular una hoja de vidrio plano, particularmente vidrio sosa-cal que puede ser vidrio flotante. El mismo puede ser vidrio claro o vidrio coloreado. El mismo puede comprender una capa reflectante (para formar un espejo) o una capa de esmalte o pintura (para revestimiento de paredes), generalmente en la superficie opuesta a la superficie antimicrobiana.

40 El sustrato puede tener un espesor comprendido en el intervalo de 2,5 a 12 mm.

El sustrato puede tener una superficie mayor que 0,8 m a 0,8 m. El mismo puede estar adaptado para cortarse a un tamaño acabado por una operación de corte subsiguiente.

45 En algunas realizaciones de la invención, un sustrato que tenga agentes antimicrobianos presentes en al menos una superficie expuesta puede ser una hoja de vidrio recocida. El término hoja de vidrio templada se utiliza en esta memoria para significar que el vidrio puede cortarse al tamaño deseado sin romperse del modo en que una hoja de vidrio templada o endurecida podría romperse al cortarla. Una hoja de vidrio templada de este tipo tiene preferiblemente una compresión superficial inferior a 5 MPa.

50 Se ha encontrado que es posible producir un sustrato de tipo vítreo que tenga propiedades antimicrobianas, por deposición mediante un proceso de sublimación catódica a vacío (preferiblemente intensificado por medios magnéticos) al menos una capa mixta, comprendiendo la capa de 2 a 250 mg x m<sup>2</sup> de sustrato de al menos un agente metálico antimicrobiano mezclado con un material aglutinante seleccionado entre óxidos metálicos, oxinitruros, oxicarburos, carburos, DLC o nitruros, en particular SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, NbOx, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiN, AlN y mezclas de los mismos.

55 Es asimismo posible producir un sustrato de tipo vítreo templado y antimicrobiano con los pasos siguientes:

- (i) deposición por un proceso de sublimación catódica a vacío de una capa mixta que comprende de 2 a 1000 mg de al menos un agente metálico antimicrobiano y un material aglutinante;
- (ii) templado del sustrato recubierto a una temperatura comprendida entre 600 y 800°C durante 5 a 15 min de acuerdo con el espesor del sustrato.

5 Por ejemplo, el sustrato puede recubrirse con una primera capa que bloquea o ralentiza la difusión de los agentes antimicrobianos y opcionalmente con una segunda capa que sirve como depósito para los agentes antimicrobianos. Dichas funciones pueden comprobarse en un producto fabricado de acuerdo con la invención por comparación del efecto antimicrobiano de productos similares con y sin aplicación de recubrimiento inferior y/o por análisis de los perfiles de difusión.

10 Cada una de las capas del recubrimiento inferior pueden tener en particular un espesor comprendido entre 1 y 1000 nm, con preferencia entre 1,5 y 800 nm, y muy preferiblemente entre 2 y 600 nm.

En particular, la capa base de bloqueo se selecciona entre capas producidas por pirólisis y sublimación catódica, en particular capas que comprenden óxido metálico, metal o compuesto de aleación metálica, tales como Pd, Ni-Cr, TiOx, NiCrOx, Nb, Ta, Al, Zr o ZnAl, o mezclas de los mismos.

15 Es imaginable que el sustrato vítreo antimicrobiano así obtenido se someta a una etapa de tratamiento térmico tal como templado térmico, flexión o endurecimiento, reteniendo al mismo tiempo sus propiedades antimicrobianas.

20 El sustrato fabricado por el proceso de acuerdo con la invención tiene preferiblemente un efecto antibacteriano sobre un gran número de bacterias, sean bacterias Gram-positivas o Gram-negativas, en particular sobre al menos una de las bacterias siguientes: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, y *Enterococcus hirae*. El efecto antibacteriano medido de acuerdo con la norma JIS Z 2801 es en particular, al menos sobre una cualquiera de estas bacterias, mayor que log 1, preferiblemente mayor que log 2 y de modo particularmente preferido mayor que log 2,5. El sustrato se considerará bactericida de acuerdo con la norma JIS Z 2810 si tiene un efecto mayor que log 2. No obstante, con el método de la invención los sustratos pueden tener un efecto menor (por ejemplo efecto bacteriostático, lo que significa que las bacterias no son necesariamente destruidas, pero no pueden desarrollarse más).

25 El sustrato fabricado por el proceso de acuerdo con la invención tiene ventajosamente un efecto antifúngico (fungicida o fungistático) sobre al menos un hongo, en particular *Candida albicans* o *Aspergillus niger*.

30 Se ha encontrado que es posible depositar la capa mineral y el agente antimicrobiano en un solo paso sobre todo el sustrato. En particular, con el método clásico de sublimación catódica con magnetrón, es posible formar una capa, v.g. de un óxido metálico impurificado con un agente antimicrobiano, v.g. plata, utilizando dos dianas metálicas en la misma cámara de deposición (co-sublimación catódica) o utilizando una sola diana con metal mixto. Con este proceso, puede no ser necesaria una difusión adicional o subsiguiente del agente antimicrobiano. Se obtiene un sustrato antimicrobiano en un solo paso, sin tratamiento térmico alguno, lo cual resulta económico.

35 Se ha descubierto también que, si se requiere un vidrio templado y antimicrobiano, puede utilizarse el mismo proceso, y opcionalmente puede añadirse una capa inferior. Pueden mantenerse propiedades antimicrobianas (en particular bactericidas, pero también bacteriostáticas) incluso después de un proceso de templado (lo que implica tratamiento a temperatura elevada durante quizás 5 a 10 minutos).

40 Se han fabricado capas de óxido metálico impurificado con Ag depositadas en un solo paso por co-sublimación catódica, en las cuales la concentración de Ag puede variar desde 0,1 a 5%, que tienen propiedades antimicrobianas con un proceso simple que no requiere tratamiento térmico alguno.

45 Cuando el sustrato utilizado es un vidrio claro, el mismo puede tener ventajosamente propiedades antimicrobianas así como una coloración neutra por reflexión. En particular, los índices colorimétricos (sistema CIELAB) en reflexión  $a^*$  y  $b^*$  (Iluminante C, observador a  $10^\circ$ ) pueden estar dentro del intervalo comprendido entre -10 y 6, preferiblemente entre -5 y 3 y de modo particularmente preferido entre -2 y 0, y la pureza puede ser menor que 15%, preferiblemente menor que 10% y de modo particularmente preferible menor que 5%.

50 Si el sustrato es un vidrio coloreado, pueden obtenerse propiedades antimicrobianas sin cambiar mucho el color inicial del sustrato. El cambio de coloración se expresa generalmente con el índice colorimétrico por Delta  $E^*$ ;

Delta  $E^* = [(1^*_1 - 1^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2]^{1/2}$ . Un Delta  $E^*$  inferior a 3, preferiblemente inferior a 2, puede obtenerse para un sustrato antimicrobiano de acuerdo con la invención.

55 Cuando el sustrato de vidrio utilizado es un vidrio claro, el mismo puede tener ventajosamente a la vez propiedades antimicrobianas y una absorción de luz visible inferior a 1,5%, con preferencia inferior a

1,4%, y de modo particularmente preferido inferior a 1,3%. El mismo puede tener una transmisión de luz visible comprendida dentro del intervalo de 80 a 91%, preferiblemente 84 a 90%. Y la reflexión de la luz visible puede ser inferior a 15, preferiblemente inferior a 12, y muy preferiblemente inferior a 10%.

5 El sustrato fabricado por el proceso de acuerdo con la invención tiene preferiblemente en particular un efecto antimicrobiano después de al menos uno de los tests de envejecimiento acelerado siguientes: test de niebla húmeda (test a lo largo de 20 días en una cámara con una humedad mayor que 95% a 40°C), después de 500 horas de irradiación UV (4 lámparas ATLAS 340A, cámara a 60°C), después de 24 horas de inmersión en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 N), después de 24 horas de inmersión en una solución de NaOH (0,1 N).

10 Puede ser ventajoso utilizar un recubrimiento inferior que comprende un óxido de circonio. Esto puede suceder particularmente cuando la capa mixta comprende un agente antibacteriano y un óxido de titanio, que comprende particularmente o está constituido esencialmente por óxido de titanio en su forma cristalizada de anatasa.

15 Realizaciones adicionales o alternativas de la presente invención se describen en las reivindicaciones subordinadas.

La presente invención se describirá con mayor detalle más adelante, de una manera no restrictiva:

### Ejemplo 1

20 Dos muestras de vidrio claro sosa-cal se recubrieron con una capa de SiO<sub>2</sub>(Al):Ag por co-sublimación catódica. Se utilizaron dos dianas metálicas en una atmósfera mixta de argón y oxígeno: una estaba compuesta de silicio impurificado con 8% de Al, y la segunda diana era una diana de plata metálica. El suministro de energía eléctrica a las capas se reguló a fin de obtener 0,5% atómico de Ag en la capa para la primera muestra y 1% atómico de Ag en la capa para la segunda. El espesor de capa era 80 nm para la primera muestra y 150 nm para la segunda.

25 Las propiedades bactericidas y fungicidas (en particular sobre E. coli) de las muestras se analizaron de acuerdo con la norma JIS Z 2801. Un nivel de log 1 indica que el 90% de las bacterias inoculadas en la superficie del vidrio se destruían en 24 horas en las condiciones de la norma, log 2 indica que se destruían el 99% de las bacterias; log 3 indica que se destruían el 99,9% de las bacterias depositadas, etc.

Se obtuvo un valor de log 4,2 para ambas muestras del Ejemplo 1.

### 30 Ejemplo 2

Se recubrieron dos muestras de vidrio claro sosa-cal con una capa de SnO<sub>2</sub>-Ag por co-sublimación catódica utilizando dos dianas metálicas (Sn y Ag). El espesor de la capa es respectivamente 80 y 40 nm y la cantidad de Ag depositada es respectivamente 2 y 30 mg/m<sup>2</sup>. El efecto antibacteriano se midió de la misma manera que en el ejemplo anterior. Se obtuvieron valores de log 4,4 y 4,5.

### 35 Ejemplo 3

40 Se recubrieron dos muestras de vidrio claro sosa-cal con una capa de ZrO<sub>2</sub>-Ag por co-sublimación catódica utilizando dos dianas metálicas (Zr y Ag). El suministro de energía eléctrica a las capas se reguló a fin de obtener 1,2% atómico de Ag para la primera muestra y 3-4% atómico de Ag para la segunda. El efecto antibacteriano se midió de la misma manera que en los ejemplos anteriores. Se obtuvieron para ambas muestras valores de log 4.

### Ejemplo 4

Se depositó una co-sublimación catódica de SnO<sub>2</sub>-Ag sobre dos sustratos diferentes. La cantidad de Ag depositada asciende a 46 mg/m<sup>2</sup> de superficie y el espesor de la capa mixta es 17 nm.

45 El primer sustrato es un vidrio claro sosa-cal con una capa inferior doble de SiOx (70 nm) y SnO<sub>2</sub>:F (320 nm), depositada por Deposición Química de Vapores. El segundo sustrato es un vidrio claro sosa-cal recubierto con una capa de SiO<sub>2</sub> de 50 nm de espesor, depositada por sublimación catódica a vacío. Ambas muestras se sometieron a un proceso común de templado (670°C durante 10 min seguido por enfriamiento rápido).

50 El efecto antibacteriano sobre E. coli, medido como en los ejemplos anteriores, da valores de log 1,76 y 1,38. Esto significa un efecto bactericida en el cual se destruyeron entre el 90 y 99% de las bacterias inoculadas.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para la producción de un sustrato de tipo vítreo que tiene propiedades antimicrobianas, caracterizado porque el mismo consiste en la deposición por un proceso de sublimación catódica a vacío (con preferencia intensificado magnéticamente), de al menos una capa mixta, comprendiendo la capa de 2 a 250 mg por m<sup>2</sup> de sustrato de al menos un agente metálico antimicrobiano mezclado con un material aglutinante seleccionado entre óxidos metálicos, oxinitruros, oxicarburos, carburos, DLC o nitruros, en particular SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, NbOx, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiN, AlN y mezclas de los mismos.
- 10 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado porque, antes del paso de deposición, el sustrato se recubre con una capa inferior que tiene una función de ralentizar o bloquear la difusión de los agentes antimicrobianos.
3. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente antimicrobiano se selecciona de plata, cobre y cinc.
- 15 4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad total de agentes antimicrobianos que comprende el sustrato es mayor que 0,1 mg/m<sup>2</sup>, con preferencia mayor que 1 mg/m<sup>2</sup> y de modo particularmente preferido mayor que 10 mg/m<sup>2</sup> de superficie antimicrobiana.
- 20 5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sustrato tiene un efecto bactericida mayor que log 1 sobre al menos una de las bacterias siguientes: *E. coli*, *S. aureus*, *P. aeruginosa* (medida de acuerdo con la norma JIS Z 2801), , preferiblemente mayor que log 2, y de modo particularmente preferido mayor que log 2,5.
6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa comprende óxido de estaño y un agente antimicrobiano seleccionado de plata, cobre y cinc.
- 25 7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sustrato se cubre con un recubrimiento inferior que comprende una primera capa basada en ZrO<sub>2</sub> y una segunda capa basada en TiO<sub>2</sub>, en particular TiO<sub>2</sub> cristalizado al menos parcialmente en la forma anatasa.
8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sustrato puede templarse en una etapa posterior y porque el mismo mantiene propiedades antimicrobianas después del tratamiento de templado.
- 30 9. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sustrato presenta características de recocido.
10. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores para la producción de un sustrato que tiene propiedades antimicrobianas, caracterizado porque el mismo consiste en depositar una capa mixta de un óxido metálico impurificado con un agente antimicrobiano por sublimación catódica.
- 35 11. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utilizan dos dianas separadas.
12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa mixta consiste en una capa de SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, NbOx, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o mezclas de los mismos, en particular ZnSnOx impurificado con Ag.
- 40 13. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se deposita sobre el sustrato una capa que comprende de 10 a 250 mg de agente antimicrobiano por m<sup>2</sup> de sustrato, preferiblemente 20 a 100 mg/m<sup>2</sup>.
14. Proceso para la producción de un sustrato de tipo vítreo templado y antimicrobiano, que comprende los pasos de:
- 45 (i) deposición por un proceso de sublimación catódica a vacío de una capa mixta que comprende de 2 a 1000 mg de al menos un agente metálico antimicrobiano y un material aglutinante;
- (ii) templado del sustrato recubierto a una temperatura comprendida entre 600 y 800°C durante 5 a 15 min de acuerdo con el espesor del sustrato.
15. Proceso de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado porque se deposita al menos una capa inferior sobre el sustrato antes de la deposición del paso (i).
- 50 16. Proceso de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizado porque la capa inferior tiene una función de bloqueo o ralentización de la migración del agente antimicrobiano durante el paso de templado.

17. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 ó 16, caracterizado porque la capa inferior se selecciona entre capas producidas por pirólisis y sublimación catódica, en particular capas que comprenden óxido metálico, metal o compuesto de aleación metálica, tal como Pd, Ni-Cr, TiOx, Ni-CrOx, Nb, Ta, Al, Zr o ZnAl, o mezclas de los mismos.