

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 162**

51 Int. Cl.:
C09D 183/04 (2006.01)
C09D 183/02 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)
C08L 83/02 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03720530 .9**
96 Fecha de presentación: **25.04.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1499692**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.01.2005**

54 Título: **SUSTRATOS CON UN RECUBRIMIENTO INHIBIDOR DE BIOPELÍCULA.**

30 Prioridad:
29.04.2002 DE 10219127

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.12.2011

73 Titular/es:
**LEIBNIZ-INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN
GEMEINNÜTZIGE GMBH
CAMPUS D2 2
66123 SAARBRÜCKEN, DE**

72 Inventor/es:
**BECKER-WILLINGER, Carsten y
SCHMIDT, Helmut**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 371 162 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

Sustratos con un recubrimiento inhibidor de biopelícula

La presente invención se refiere a sustratos con un recubrimiento inhibidor de biopelícula, a un procedimiento para su preparación y a su uso.

5 Los objetos se encuentran expuestos a microorganismos que se encuentran prácticamente siempre presentes en el medio ambiente, tales como bacterias, hongos, levaduras, algas y líquenes. El ataque o la incrustación de objetos con estos microorganismos causan enormes daños económicos, ya que una biopelícula de este tipo, por ejemplo, por secreción de enzimas o esfuerzos mecánicos, presenta propiedades que destruyen los materiales. Además existe el peligro de la contaminación de otros objetos o de medios que entran en contacto con un objeto que está provisto de una biopelícula o incluso que sólo se encuentran en su proximidad. Por eso todas las aplicaciones que requieren una alta pureza son especialmente sensibles a tales biopelículas. El riesgo para la salud por los gérmenes patógenos en la biopelícula requiere medidas especiales de precaución.

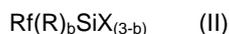
10 Debido a la importancia económica existen muchas medidas para evitar en lo posible la formación de tales biopelículas sobre objetos y en general sobre sustratos. Especialmente se usan para ello sustancias microbidas, con las cuales se rocían los sustratos de tiempo en tiempo o que se usan en recubrimientos sobre el sustrato.

15 El documento EP 1 054 047 A2 describe un sistema de recubrimiento con silanos, que son modificados con polímeros fluorados.

La DE 199 35 230 A1 describe un medio inhibidor de biopelícula de un óxido metálico-Xerogel, el que en una distribución homogénea contiene compuestos de metales nobles, así como también un grupo reductor.

20 La US 2002/0013385 A1 describe un recubrimiento que rechaza la suciedad, de siliconas y siloxanos, el cual presenta una estructura reticular interpenetrante.

La presente invención provee un recubrimiento inhibidor de biopelícula, que es muy efectivo. Objeto de la invención es un sustrato que tiene un recubrimiento de un condensado inorgánico modificado con grupos orgánicos, que consiste en uno o más compuestos inorgánicos hidrolizables que tienen por lo menos un sustituyente no hidrolizable, en donde los compuestos inorgánicos hidrolizables comprenden uno o más fluorosilanos de la fórmula general (II):



30 en donde los restos R son iguales o diferentes y representan grupos no hidrolizables, los restos X son iguales o diferentes y significan grupos hidrolizables o grupos hidroxilo, Rf es un grupo no hidrolizable, que presenta 1 a 30 átomos de flúor unidos a átomos de carbono alifáticos, y b es 0,1 o 2, y en el recubrimiento se encuentran contenidos coloides de cobre o de plata.

35 En el caso de recubrimiento de la superficie de un sustrato con un barniz de este tipo se inhibe claramente o se evita completamente la formación de la biopelícula sobre el sustrato durante el uso. La inhibición de la biopelícula es sorprendentemente sustancialmente más efectiva que con los recubrimientos convencionales, que contienen, por ejemplo, compuestos de plata microbidas. Evidentemente, por medio de la combinación de condensados con grupos orgánicos que contienen flúor y la presencia de coloides de cobre o plata en el recubrimiento, se obtiene una sinergia inesperada con respecto al efecto inhibidor de la biopelícula.

40 El sustrato puede ser cualquier material convencional. Ejemplos son metal, roca, madera, papel, textiles, cuero, cerámica, vidrio, esmalte, goma o material plástico. Los metales comprenden aleaciones de metales y ejemplos son acero, inclusive acero inoxidable, cromo, cobre, titanio, estaño, zinc, latón y aluminio. Ejemplos de material plástico son metacrilato de polimetilo (PMMA), polietileno, polipropileno, poliacrilato tales como acrilato de polimetilo, polivinilbutiral o policarbonato. Ejemplos de vidrio son vidrio flotante, vidrio de borosilicato, cristal o sílice amorfa. El papel y los textiles pueden estar hechos de fibras vegetales, animales o sintéticas. La ropa comprende roca natural, tal como mármol, granito o arenisca, y roca artificial, como hormigón y argamasa.

45 El recubrimiento es adecuado en principio para todos los sustratos u objetos. El objeto puede estar compuesto por un material o por varias partes de diferentes materiales. El objeto puede presentar, por lo menos en parte, una capa superficial de recubrimiento. El recubrimiento que inhibe la biopelícula puede ser aplicado sobre toda la superficie del sustrato. En caso necesario, también pueden proveerse de recubrimiento sólo partes del sustrato. Esto puede deberse, por ejemplo, a que estas partes se encuentran especialmente expuestas a los microorganismos (casco de un barco) o que para estas partes es especialmente indeseable una biopelícula (pared interior de recipientes de alimentos).

50 El sustrato puede ser pretratado de manera usual, por ejemplo, para lograr una limpieza, un desengrase o una mejor adherencia con el recubrimiento. El sustrato puede estar provisto de una capa superficial, por ejemplo, por metalización, esmaltado o pintado. Frecuentemente es conveniente proveer al sustrato de una base de un barniz convencional.

Por supuesto, cuando sólo tiene que recubrirse una parte del sustrato, la parte a recubrir del sustrato puede ser recubierta primero en forma separada y luego ser ensamblada al objeto terminado. El recubrimiento se puede obtener

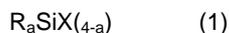
mediante la aplicación de una composición de recubrimiento explicada a continuación, sobre el sustrato y tratamiento con calor y/o radiación. Preferentemente se usa una composición de recubrimiento que se endurece con la luz.

La composición del recubrimiento usada (barniz) comprende un hidrolizado o precondensado en base a uno o más compuestos hidrolizables inorgánicos con por lo menos un sustituyente no hidrolizable. El sustituyente no hidrolizable es especialmente un sustituyente orgánico (que contiene carbono), en donde por lo menos una parte de los grupos orgánicos del condensado presenta átomos de flúor. La composición del recubrimiento comprende por lo menos un silano hidrolizable con por lo menos un sustituyente no hidrolizable como compuesto hidrolizable, en donde los compuestos inorgánicos hidrolizables comprenden uno o más fluorosilanos de la fórmula general (II):



en donde los restos R son iguales o diferentes y representan grupos no hidrolizables, los restos X son iguales o diferentes y significan grupos hidrolizables o grupos hidroxilo, Rf es un grupo no hidrolizable, que presenta 1 a 30 átomos de flúor unidos a átomos de carbono alifáticos, y b es 0, 1 o 2.

El hidrolizado o precondensado se obtiene preferentemente por hidrólisis parcial o condensación de uno o más silanos de la fórmula general (I):



en donde los restos R son iguales o diferentes y representan grupos no hidrolizables, los restos X son iguales o diferentes y significan grupos hidrolizables o grupos hidroxilo y "a" tiene el valor de 1, 2 o 3, en donde se prefiere un valor de 1.

En los organosilanos de la fórmula (I) los grupos hidrolizables X son, por ejemplo, hidrógeno o halógeno (F, Cl, Br o I, especialmente Cl y Br),

alcoxi (preferentemente alcoxi C₁₋₆, especialmente alcoxi C₁₋₄, como por ejemplo, metoxi, etoxi, n-propoxi, i-propoxi, n-butoxi, i-butoxi, sec.-butoxi y tert.-butoxi), ariloxi (preferentemente ariloxi C₆₋₁₀, como por ejemplo, fenoxi), aciloxi (preferentemente aciloxi C₁₋₆, como por ejemplo, acetoxi o propioniloxi), alquilcarbonilo (preferentemente alquilcarbonilo C₂₋₇, como por ejemplo, acetilo), amino, monoalquilamino o dialquilamino, en donde los grupos alquilo presentan preferentemente 1 a 12, especialmente 1 a 6 átomos de carbono. Restos hidrolizables preferidos son halógeno, grupos alcoxi y grupos aciloxi. Restos hidrolizables especialmente preferidos son grupos alcoxi, especialmente metoxi y etoxi.

R es un resto orgánico no hidrolizable, el cual puede llevar eventualmente un grupo funcional. Ejemplos de R son alquilo (por ejemplo, alquilo C₁₋₂₀, preferentemente alquilo C₁₋₆, como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, s-butilo y tert.-butilo, pentilo, hexilo o ciclohexilo), alquenilo (por ejemplo, alquenilo C₂₋₂₀, preferentemente alquenilo C₂₋₆, como por ejemplo, vinilo, 1-propenilo, 2-propenilo y butenilo), alquinilo (por ejemplo, alquinilo C₂₋₂₀, preferentemente alquinilo C₂₋₆, como por ejemplo, acetilenilo y propargilo) y arilo (preferentemente arilo C₆₋₁₀, como por ejemplo, fenilo y naftilo).

Ejemplos especiales de grupos funcionales del resto R son, además de los grupos ya mencionados más arriba con uniones C-C insaturadas, los grupos epoxi, hidroxilo, éter, amino, monoalquilamino, dialquilamino, por ejemplo, con los grupos alquilo C₁₋₆ arriba definidos, los grupos amida, carboxi, mercapto, tioéter, vinilo, isocianato, acriloxi, metacriloxi, anhídrido ácido, halogenuro ácido, ciano, halógeno, aldehído, alquilcarbonilo, ácido sulfónico y ácido fosfórico. Estos grupos funcionales están unidos al átomo de silicio a través de grupos puente bivalentes, por ejemplo, grupos puente alquilenilo, alquenilenilo o arilenilo, los que pueden ser interrumpidos por átomos de oxígeno o azufre o grupos -NH-. Los grupos puente mencionados se derivan, por ejemplo, de los restos alquilo, alquenilo o arilo arriba mencionados. Los restos R contienen preferentemente 1 a 18, especialmente 1 a 8 átomos de carbono. Los restos mencionados R y X pueden presentar eventualmente uno o más sustituyentes usuales; como por ejemplo, halógeno o alcoxi.

En una forma de realización preferida, por lo menos uno de los silanos hidrolizables usados, con por lo menos un sustituyente no hidrolizable, contiene en el sustituyente no hidrolizable uno de los grupos funcionales arriba mencionados. A través de este grupo funcional puede realizarse entonces una reticulación, por ejemplo, por reacción de los grupos funcionales en los silanos entre sí, en donde grupos funcionales iguales o diferentes pueden reaccionar entre sí, o con grupos funcionales en los compuestos orgánicos descriptos a continuación, los que también pueden estar contenidos en la composición de recubrimiento. La reticulación a través de grupos funcionales lleva a un endurecimiento a través de los grupos orgánicos que se encuentran en el condensado (reticulación orgánica).

Los grupos funcionales preferidos son enlaces dobles carbono-carbono, así como también los grupos epóxido, anhídrido ácido y amino, en donde se prefiere especialmente el uso de los dobles enlaces carbono-carbono como grupos funcionales.

Los compuestos usados con enlaces dobles carbono-carbono como grupo funcional son especialmente silanos de la fórmula general (I), en donde el resto R presenta un enlace doble polimerizable reactivo. Preferentemente se trata de un silano de la fórmula general (I), en donde X y a son como se definieron más arriba (X es preferentemente metoxi o etoxi, "a" es preferentemente 1) y R es un resto no hidrolizable, por ejemplo, un resto alifático, cicloalifático o aromático, especialmente alquilenilo, por ejemplo, alquilenilo C_{1-C₆}, tal como metileno, etileno, propileno y butileno, con un grupo vinilo, (met)acrililo o (met)acriloxi. El resto R es preferentemente un resto (met)acriloxi-alquilenilo (C₁₋₆) como por ejemplo,

(met)acriloxipropilo. Ejemplos concretos son viniltrióxidosilano, viniltrimetoxisilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS), metacriloxipropiltrióxidosilano, acriloxipropiltrimetoxisilano y acriloxipropiltrióxidosilano.

5 Ejemplos de silanos con un grupo epóxido son epoxisilano de la fórmula general (I) indicada más arriba, en donde "a" tiene un valor de 1, X es preferentemente alcoxi C₁₋₄, más preferentemente metoxi y etoxi y R es un resto no hidrolizable con por lo menos un grupo epóxido, por ejemplo, un resto alifático, cicloalifático o aromático, especialmente alquileno, por ejemplo, alquileno C_{1-C₆}, tal como metileno, etileno, propileno y butileno, con por lo menos un grupo epóxido. El resto R es preferentemente un resto glicidiloalquileno (C₁₋₆) como por ejemplo, γ -glicidiloalquileno. Ejemplos son γ -glicidiloalquileno (GPTS) y γ -glicidiloalquileno (GPTES). Ejemplos de aminosilanos son aquellos de la fórmula general (I) indicada más arriba, en donde "a" presenta un valor de 1, X es preferentemente alcoxi C₁₋₄, más preferentemente metoxi y etoxi, y R es un resto no hidrolizable con por lo menos un grupo amino, por ejemplo, un resto alifático, cicloalifático o aromático, especialmente alquileno, por ejemplo, alquileno C_{1-C₆}, como metileno, etileno, propileno y butileno, con por lo menos un grupo amino primario, secundario o terciario. Por ejemplo, R es un resto R¹N-(alquileno-NR¹)_x-alquileno, en donde x es 0 a 5, los grupos alquileno pueden ser iguales o diferentes y especialmente pueden ser los mencionados más arriba, y R¹ puede ser igual o diferente y es hidrógeno o un resto alquilo eventualmente sustituido, por ejemplo, los mencionados en la fórmula general (I) arriba mencionada, R¹ también puede ser un resto bivalente, por ejemplo, alquileno, con formación de un anillo heterocíclico. Eventualmente también puede estar presente otro resto no hidrolizable; por ejemplo, alquilo (a = 2). Ejemplos concretos para silanos de este tipo son 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTS), 3-aminopropiltrióxidosilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-[N'-(2'-aminoetil)-2-aminoetil]-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-[3-(trióxidosilil)propil]-4,5-dihidroimidazol y [N-(2-aminoetil)-3-aminopropil]-metildietoxisilano.

25 Ejemplos de silanos anhídridos son aquellos de la fórmula general (I) arriba mencionada, en donde "a" presenta un valor de 1, X es preferentemente alcoxi C₁₋₄, más preferentemente metoxi y etoxi, y R es un resto no hidrolizable con por lo menos un grupo anhídrido, por ejemplo, un resto alifático, cicloalifático o aromático, especialmente alquileno, por ejemplo, alquileno C_{1-C₆}, especialmente alquileno C_{1-C₄}, como metileno, etileno, propileno y butileno, con un grupo anhídrido. El grupo anhídrido, que está capacitado igual que el grupo epóxido para la condensación con grupos amino, puede estar constituido, por ejemplo, por restos, que se derivan de anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido del ácido succínico, el anhídrido del ácido maleico o el anhídrido del ácido ftálico, los cuales están unidos a través de uno de los restos mencionados más arriba, especialmente alquileno C_{1-C₄} con el átomo de silicio. Ejemplos son anhídrido del ácido [3-(trióxidosilil)propil]succínico, (dihidro-3-(3-trióxidosilil)propil)-2,5-furandiona, GF20 y anhídrido del ácido [3-(trimetoxisilil)propil]succínico.

35 De acuerdo con la invención, en el recubrimiento inhibidor de la biopelícula por lo menos una parte de los grupos orgánicos del condensado inorgánico está sustituida con flúor. Para ello, los compuestos hidrolizables usados en la composición de recubrimiento comprenden uno o más silanos hidrolizables con por lo menos un grupo no hidrolizable que contiene flúor. Tales silanos se describen detalladamente, por ejemplo, en la WO 92/21729 o en la DE 4118184, a los que se hace referencia. El uso de un silano fluorado de este tipo lleva a propiedades hidrófobas y oleófobas del recubrimiento.

Para ello se usan preferentemente compuestos de silano hidrolizables con por lo menos un resto no hidrolizable, los que presentan la fórmula general:



40 en donde X y R son como se definió en la fórmula (I), Rf es un grupo no hidrolizable, que presenta 1 a 30 átomos de flúor unidos a átomos de carbono alifáticos, los que están separados de Si preferentemente por al menos dos átomos, preferentemente un grupo etileno, y b es 0, 1 o 2. R es especialmente un resto sin grupo funcional, preferentemente un grupo alquilo como metilo o etilo. Preferentemente los grupos Rf contienen por lo menos 2, 3, 5 o 8 átomos de flúor y no más de 25, 21 o 18 átomos de flúor, los que están unidos a átomos de carbono alifáticos (inclusive cicloalifáticos). Rf es preferentemente un grupo alquilo fluorado con 3 a 20 átomos de C y Ejemplos son CF₃CH₂CH₂, C₂F₅CH₂CH₂, n-C₆F₁₃CH₂CH₂, i-C₃F₇OCH₂CH₂CH₂, n-C₈F₁₇CH₂CH₂ y n-C₁₀F₂₁-CH₂CH₂.

50 Los átomos de flúor, que están unidos eventualmente a átomos de carbono aromáticos (por ejemplo, en el caso de C₆F₄), no se consideran. En el caso del grupo que contiene flúor Rf puede tratarse también de un ligando quelato. También es posible que uno o más átomos de flúor se encuentren en un átomo de carbono, del cual sale un enlace doble o triple. Ejemplos de fluorosilanos que se pueden usar son CF₃CH₂CH₂SiCl₂(CH₃), CF₃CH₂CH₂SiCl(CH₃)₂, CF₃CH₂CH₂Si(CH₃)(OCH₃)₂, C₂F₅-CH₂CH₂-SiZ₃, n-C₆F₁₃-CH₂CH₂-SiZ₃, n-C₈F₁₇-CH₂CH₂-SiZ₃, n-C₁₀F₂₁-CH₂CH₂-SiZ₃, en donde Z = OCH₃, OC₂H₅ o Cl; i-C₃F₇O-CH₂CH₂CH₂-SiCl₂(CH₃), n-C₆F₁₃-CH₂CH₂-Si(OCH₂CH₃)₂, n-C₆F₁₃-CH₂CH₂-SiCl₂(CH₃) y n-C₆F₁₃-CH₂CH₂-SiCl(CH₃)₂.

55 Usualmente no menos de 0,1% en moles, especialmente no menos de 0,5% en moles, preferentemente no menos de 1% en moles, preferentemente no menos de 2% en moles y más preferentemente no menos de 4% en moles, así como usualmente 100% en moles o menos, especialmente no más de 50% en moles, preferentemente no más de 30% en moles y más preferentemente no más de 15% en moles de todos los grupos no hidrolizables de los compuestos hidrolizables usados en la composición de recubrimiento son grupos que presentan uno o más átomos de flúor. En una forma de realización preferida, especialmente cuando en el recubrimiento se encuentran contenidos coloides de plata, la

parte de silanos fluorados es de más de 2% en peso, especialmente más de 2,5% en peso, referido a todos los monómeros del condensado inorgánico.

De los silanos hidrolizables usados con por lo menos un sustituyente no hidrolizable para el hidrolizado o precondensado, preferentemente por lo menos 40% en moles, preferentemente por lo menos 70% en moles, más preferentemente por lo menos 90% en moles, presentan en por lo menos un sustituyente no hidrolizable por lo menos un grupo funcional. En una forma de realización preferida, con excepción de los silanos que contienen flúor que se usan eventualmente, todos los otros silanos hidrolizables usados con por lo menos un sustituyente no hidrolizable presentan en por lo menos un sustituyente no hidrolizable por lo menos un grupo funcional, a través del cual es posible una reticulación.

Para la preparación del hidrolizado o precondensado se pueden usar eventualmente otros compuestos hidrolizables de un elemento M sin grupos no hidrolizables como formadores de matriz. Aquí se trata especialmente de compuestos de elementos formadores de vidrio o cerámica, especialmente compuestos de por lo menos un elemento M de los grupos principales III a V y/o de los subgrupos II a IV del sistema periódico de los elementos. Preferentemente se trata de compuestos hidrolizables de Si, Al, B, Sn, Ti, Zr, V o Zn, especialmente aquellos de Si, Al, Ti o Zr, o mezclas de dos o más de estos elementos. Para ello debe señalarse, que por supuesto también se pueden usar otros compuestos hidrolizables, especialmente aquellos de elementos de los grupos principales I y II del sistema periódico (por ejemplo, Na, K, Ca y Mg) y de los subgrupos V a VIII del sistema periódico (por ejemplo, Mn, Cr, Fe y Ni). También se pueden usar compuestos hidrolizables de los lantánidos. Preferentemente estos compuestos hidrolizables sin un grupo no hidrolizable, forman no más de 40 y especialmente no más de 20% en moles y especialmente 0% en moles de los compuestos monoméricos hidrolizables usados en total. Para el uso de compuestos hidrolizables altamente reactivos (por ejemplo, compuestos de aluminio) se recomienda el uso de formadores de complejos, los que evitan una precipitación espontánea de los hidrolizados correspondientes después de la adición de agua. En la WO 92/21729 se mencionan formadores de complejos adecuados que se pueden usar con los compuestos hidrolizables reactivos.

Estos compuestos presentan especialmente la fórmula general MX_n , en donde M es el elemento definido más arriba, X es como se definió en la fórmula (I), en donde dos grupos X pueden ser reemplazados por un grupo oxo, y n corresponde a la valencia del elemento y es principalmente 3 ó 4. Preferentemente se usan alcóxidos de Si, Zr y Ti. Las composiciones de recubrimiento en base a compuestos hidrolizables con grupos no hidrolizables y compuestos hidrolizables sin grupos no hidrolizables se describen, por ejemplo, en la WO 95/31413 (DE 4417405), a la cual se hace referencia de este modo.

Como compuestos adicionales sin grupos no hidrolizables son adecuados especialmente los silanos hidrolizables, que presentan la fórmula:



en donde X es como se definió en la fórmula (I). Ejemplos concretos son $Si(OCH_3)_4$, $Si(OC_2H_5)_4$, $Si(O-n- \text{ o } i-C_3H_7)_4$, $Si(OC_4H_9)_4$, $SiCl_4$, $HSiCl_3$, $Si(OOCC_3H)_4$. De estos silanos se prefieren especialmente tetrametoxisilano y tetraetoxisilano.

Además, en el recubrimiento inhibidor de biopelícula se encuentran coloides de cobre o preferentemente coloides de plata. Para ello se pueden incorporar los coloides de cobre o de plata correspondientes en la composición de recubrimiento, de modo que después de la aplicación de la composición de recubrimiento y el secado o endurecimiento, se forma un recubrimiento con coloides de cobre o plata en la matriz de condensado inorgánica modificada con grupos orgánicos.

Pero los coloides de cobre o plata se forman preferentemente en la composición de recubrimiento *in situ* a partir de compuestos de cobre o plata. Esto se puede realizar por medio de tratamiento con calor y/o radiación, en donde el tratamiento se realiza antes de la aplicación o preferentemente después de la aplicación de la composición del recubrimiento, es decir, junto con el secado o el endurecimiento del recubrimiento, o antes y después de la aplicación.

La composición del recubrimiento comprende en este caso por lo menos un compuesto de cobre o plata. Aquí se puede tratar de compuestos de cobre o plata solubles en agua o solventes orgánicos, por ejemplo, $AgNO_3$ o $CuSO_4$, preferentemente se usan los iones de cobre o plata, pero en forma de compuestos de complejos y especialmente compuestos de complejos de quelatos. Los iones de cobre o plata (I) o los compuestos de complejos de cobre o plata pueden reaccionar bajo condiciones reductoras a coloides metálicos. Ejemplos de formadores de complejos, que forman un compuesto de complejo de cobre o plata con los iones de cobre o plata(I), son iones halogenuros, como yoduro, bromuro y especialmente cloruro (o los hidrácidos halogenados correspondientes), compuestos tio, compuestos tiociano, azúcares, tales como pentosas y hexosas, por ejemplo, glucosa, compuestos β -dicarbonilo, tales como dicetona, por ejemplo, acetilacetato, cetoéster, por ejemplo, éster del ácido acético y acetoacetato de alilo, alcoholes etéreos, ácidos carboxílicos, carboxilato, por ejemplo, acetato, citrato o glicolato, betaína, dioles, polioles, también polioles poliméricos, tales como polialquilenglicoles, éteres corona, compuestos de fósforo y compuestos de amino. Más preferentemente se usan compuestos amino, tales como aminosilanos, mono-, di-, tri-, tetraaminas y poliaminas superiores, como formadores de complejos. Ejemplos de aminas orgánicas son trietilentetramina, dietilentriamina y etilendiamina. Ejemplos de aminosilanos son 3-aminopropiltri(m)etoxisilano y especialmente 2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano (DIAMO), 2-aminoetil-3-aminopropiltri(m)etoxisilano, aminohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano y

5 aminohehexil-3-aminopropiltrióxosilano. Preferentemente se usan compuestos de complejos de cobre-diamina o de plata-diamina, en donde son especialmente adecuados los formadores de complejos con por lo menos dos grupos amino, que pueden formar complejos de quelatos. De los formadores de complejos amino se prefieren especialmente los aminosilanos. Estos se incorporan de manera ventajosa en la matriz que se está formando, lo que puede aportar a la estabilización de los coloides de cobre o plata.

10 Para el uso de un formador de complejo, la relación estequiométrica de Cu o Ag con respecto a grupos complejizantes presentes es preferentemente de 1:0,1 a 1:500, especialmente 1:1 a 1:200. Los formadores de complejos también pueden actuar, por lo menos parcialmente, como agentes de reducción para los iones de cobre o plata. Además entran en consideración eventualmente los solventes descritos a continuación, por ejemplo, alcoholes o cetonas, los subproductos que se forman durante la hidrólisis y la condensación, por ejemplo, alcoholes, los compuestos hidrolizables usados o una combinación de estos como agentes de reducción.

15 La composición de recubrimiento, en una forma de realización preferida, puede contener además partículas sólidas inorgánicas en nanoescala diferentes de los coloides de plata o cobre, los que dan por resultado una resistencia mecánica aumentada (resistencia al rayado, dureza) del recubrimiento. Como con el uso prolongado se pueden formar rayas debido a la irregularidad de la superficie que pueden promover la formación de la biopelícula, estas nanopartículas apoyan igualmente el comportamiento inhibitorio de la biopelícula.

20 Éstas poseen en general un tamaño de partícula en el rango de 1 a 300 nm o 1 a 100 nm, preferentemente 2 a 50 nm y más preferentemente 5 a 20 nm. Este material puede ser usado en forma de un polvo, pero se usa sin embargo preferentemente en forma de un sol estabilizado, especialmente ácido o alcalino. Las partículas sólidas inorgánicas en nanoescala pueden estar formadas por cualesquiera materiales inorgánicos, especialmente están compuestas sin embargo de metales o compuestos metálicos, como por ejemplo, óxidos (eventualmente hidratados), tales como ZnO, CdO, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, SnO₂, Al₂O₃, In₂O₃, La₂O₃, Fe₂O₃, Cu₂O, Ta₂O₅, Nb₂O₅, V₂O₅, MoO₃ o WO₃, calcogenuros, nitruros, fosfuros, fosfatos, silicatos, zirconatos, aluminatos o carburos. En el caso de las partículas sólidas inorgánicas en nanoescala se trata preferentemente de un óxido, hidrato de óxido, nitruro o carburo de Si, Al, B, Zn, Cd, Ti, Zr, Ce, Sn, In, La, Fe, Cu, Ta, Nb, V, Mo o W. Más preferentemente de Si, Al, B, Ti y Zr. Más preferentemente aún se usan óxidos e hidratos de óxidos. Las partículas sólidas inorgánicas en nanoescala preferidas son SiO₂, Al₂O₃, ITO, ATO, AlOOH, ZrO₂ y TiO₂. Ejemplos de partículas de SiO₂ en nanoescala son los productos de ácido silícico disponibles en el comercio, por ejemplo, soles de sílice, tales como Levasile®, soles de sílice de Bayer AG, o ácidos silícicos pirógenos, por ejemplo, los productos Aerosil de Degussa.

30 Las partículas sólidas inorgánicas en nanoescala pueden ser partículas sólidas inorgánicas en nanoescala modificadas con grupos superficiales orgánicos. La modificación de superficie de las partículas sólidas en nanoescala es un procedimiento conocido, como se describe, por ejemplo, en el documento WO 93/21127 (DE 4212633) y el documento WO 98/51747 (DE 19746885).

35 Las partículas sólidas inorgánicas en nanoescala pueden ser usadas en una cantidad de 1 a 50% en peso, referido a los componentes sólidos de la composición de recubrimiento. En general, el contenido de partículas sólidas inorgánicas en nanoescala se encuentra en el rango de 1 a 30% en peso.

40 En la composición del recubrimiento pueden estar contenidos otros aditivos, los que se agregan en la técnica comúnmente según el propósito y las propiedades deseadas. Ejemplos concretos son compuestos orgánicos, agentes de reticulación, solventes, pigmentos de color orgánicos e inorgánicos, colorantes, absorbentes de UV, lubricantes, agentes de desarrollo, tensioactivo, agentes adhesivos e iniciadores. El iniciador puede servir para la reticulación inducida térmicamente o fotoquímicamente.

45 Eventualmente pueden agregarse compuestos orgánicos o agentes de reticulación a la composición de recubrimiento. Estos pueden ser monómeros, oligómeros o polímeros orgánicos, los que contienen especialmente por lo menos dos grupos funcionales, los que pueden reaccionar con los grupos funcionales de los silanos hidrolizables usados con formación de una reticulación orgánica. Se trata aquí, por ejemplo, de compuestos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Se usan preferentemente compuestos orgánicos con por lo menos dos enlaces dobles o triples de carbono-carbono, por lo menos dos grupos epóxido o por lo menos dos grupos amino, en donde se prefieren especialmente los enlaces dobles carbono-carbono. Ejemplos de tales compuestos orgánicos son los compuestos con por lo menos dos grupos acriloxi, metacriloxi, glicidiloxi, epóxido, hidroxilo y/o amino. El compuesto orgánico se usa preferentemente en una cantidad de no más de 30% en peso, referido al contenido de sólidos de la composición de recubrimiento.

55 Ejemplos de compuestos orgánicos con por lo menos dos enlaces dobles carbono-carbono son dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, A-bisacrilato de bisfenol, A-bismetacrilato de bisfenol, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de neopentilglicol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, diacrilato y dimetacrilato de 2,2,3,3-tetrafluoro-1,4-butanodiol, 1,5-diacrilato y dimetacrilato de 1,1,5,5-tetrahidroperfluoropentilo, A-diacrilato y dimetacrilato de hexafluorobisfenol, 1,6-diacrilato y dimetacrilato de octafluorohexanodiol, 1,3-bis(3-metacriloxipropil)tetrakis(trimetilsiloxi)disiloxano, 1,3-bis(3-acriloxipropil)tetrakis(trimetilsiloxi)disiloxano, 1,3-bis(3-metacriloxi-propil)tetrametildisiloxano y 1,3-bis(3-acriloxipropil)tetrametildisiloxano.

Los compuestos de epóxido orgánicos que se pueden usar pueden derivarse, por ejemplo, de ésteres o éteres alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, o sus mezclas, por ejemplo, en base a etilenglicol, 1,4-butanodiol, propilenglicol, 1,6-hexanodiol, ciclohexanodimetanol, pentaeritritol, bisfenol A, bisfenol F o glicerina. Ejemplos concretos de compuestos orgánicos con por lo menos dos grupos epóxido son 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato, bis-(3,4-epoxiciclohexil)adipato, 1,4-butanodiol glicidiléter, ciclohexanodimetanol diglicidiléter, glicerina-triglicidiléter, neopentilglicol diglicidiléter, pentaeritritol-polglicidiléter, 2-etilhexilglicidiléter, 1,6-hexanodioldiglicidiléter, propilenglicol diglicidiléter, polipropilenglicol diglicidiléter, bisfenol-A-diglicidiléter, bisfenol-F-diglicidiléter, resinas epoxídicas a base de bisfenol-A, resinas epoxídicas a base de bisfenol-F y resinas epoxídicas a base de bisfenol-A/F. Ejemplos concretos de compuestos orgánicos con por lo menos dos grupos amino son 1,3-diaminopentano, 1,5-diamino-2-metilpentano, 1,4-diaminociclohexano, 1,6-diaminohexano, dietilendiamina, trietilentetramina o isoforonadiazina. Por supuesto también se pueden usar compuestos orgánicos que llevan distintos grupos funcionales.

Como iniciador o iniciador de reticulación entran en consideración todos los iniciadores/sistemas de iniciadores conocidos por el experto en el arte, inclusive los fotoiniciadores radicales, los termoiniciadores radicales, los fotoiniciadores catiónicos, los termoiniciadores catiónicos y cualesquiera combinaciones de estos.

Ejemplos concretos de fotoiniciadores radicales son Irgacure® 184 (1-hidroxiciclohexilfenilketona), Irgacure® 500 (1-hidroxiciclohexilfenilketona, benzofenona) y otros fotoiniciadores que se pueden obtener de la Compañía Ciba-Geigy del tipo Irgacure®; Darocur® 1173, 1116, 1398, 1174 y 1020 (que se puede obtener de la Cía. Merck); benzofenona, 2-clorotioxantona, 2-metiloxantona, 2-isopropiltioxantona, benzoína, 4,4'-dimetoxibenzoína, etiléter de benzoína, isopropiléter de benzoína, bencildimetilcetal, 1,1,1-tricloroacetofenona, dietoxiacetofenona y dibenzosuberona.

Ejemplos de termoiniciadores radicales son, entre otros, peróxidos orgánicos en forma de diacilperóxidos, peroxidicarbonatos, perésteres de alquilo, peróxidos de alquilo, peróxidos de cetona e hidroperóxidos de alquilo así como compuestos azo. Como ejemplos concretos se pueden mencionar aquí especialmente peróxido de dibenzoilo, perbenzoato de tert-butilo y azobisisobutironitrilo.

Un ejemplo de un fotoiniciador catiónico es Cyracure® UVI-6974, mientras que un termoiniciador catiónico preferido es 1-metilimidazol.

Estos iniciadores se usan en las cantidades usuales, conocidas por el experto en el arte, preferentemente 0,01 - 5% en peso, especialmente 0,1 - 3% en peso, referido al contenido total de sólidos de la composición del recubrimiento.

Ejemplos de solventes adecuados son alcoholes, preferentemente alcoholes alifáticos inferiores, tales como metanol, etanol, 1-propanol, i-propanol y 1-butanol, cetona, preferentemente dialquilcetona inferior, tal como acetona y metilisobutilcetona, éter, preferentemente dialquiléteres inferiores, tales como dietiléter, dibutiléter y THF, isopropoxietanol, hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, ésteres, tales como etiléster del ácido acético, butoxietanol, sulfóxido, sulfona, amidas, tales como dimetilformamida y sus mezclas. En principio no debe usarse ningún solvente, especialmente cuando las hidrólisis de los silanos hidrolizables llevan a la formación de alcoholes, como por ejemplo, los arriba mencionados. Pero por supuesto, también entonces se puede usar un solvente.

La hidrólisis o (pre)condensación de los compuestos hidrolizables se realiza especialmente después del procedimiento de sol-gel. El procedimiento de sol-gel es un procedimiento conocido por el experto en el arte. La hidrólisis o condensación se puede realizar en ausencia de un solvente o preferentemente en un medio de reacción acuoso o acuoso/orgánico, eventualmente en presencia de un catalizador de condensación ácido o básico, tal como HCl, HNO₃ o NH₃. Se obtiene una hidrólisis parcial o (poli)condensación de los compuestos hidrolizables (hidrolizado o precondensado). El grado de condensación se puede ajustar, igual que la viscosidad, por ejemplo, mediante el solvente, en forma conveniente. Otros detalles del procedimiento de sol-gel se describen, por ejemplo, en C.J. Brinker, G.W. Scherer: "Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, Boston, San Diego, Nueva York, Sydney (1990). El sol así obtenido se usa como composición de recubrimiento, a la cual eventualmente se pueden agregar otros componentes, como por ejemplo, los compuestos de complejos de cobre o plata o las partículas en nanoescala, en cualquier orden de secuencia. Tales componentes también pueden mezclarse antes o durante la hidrólisis o precondensación con los compuestos hidrolizables. También existe la posibilidad de que primero se hidrolice o precondense un compuesto hidrolizable y que recién más tarde se agregue otro compuesto hidrolizable que se puede usar, tal como los fluorosilanos.

La composición de recubrimiento puede ser aplicada sobre el sustrato de cualquier manera conocida. Para ello se pueden usar todos los procedimientos de recubrimiento químicos en húmedo convencionales. Ejemplos son recubrimiento por centrifugadora, recubrimiento por (electro)inmersión, recubrimiento con rasqueta, rociado, pulverizado, hilado, estirado, centrifugado, vertido, rodado, pintado, recubrimiento por inundado, fundición de folios, fundición con cuchilla, recubrimiento de ranura, recubrimiento por menisco, recubrimiento por cortina, aplicación con rodillo o procedimientos de impresión, tales como serigrafía o flexoprint. La cantidad de la composición de recubrimiento aplicada se elige de tal modo que se obtiene el espesor de capa deseado. Por ejemplo, se trabaja de tal modo que los espesores de capa seca se obtienen en el rango de 1 a 15 µm y preferentemente 2 a 5 µm. Una ventaja de la presente invención es el espesor de capa que se puede ajustar en forma variable. Después de la aplicación de la composición de recubrimiento se realiza eventualmente un secado, por ejemplo, a temperatura ambiente (debajo de 40 °C).

5 El recubrimiento eventualmente presecado se somete en general a un tratamiento con calor y/o radiación para endurecer al recubrimiento. En una forma de realización preferida se realiza el endurecimiento por radiación. Para la radiación se usan radiación actínica, por ejemplo, radiación por UV o láser, o haces de electrones. Más preferentemente se usan para la irradiación la radiación UV o la luz azul, como se usa en el campo odontológico. Por medio de la irradiación y/o el tratamiento térmico se pueden convertir compuestos de cobre o plata usados en coloides de cobre o plata.

10 Se ha observado que los coloides en la composición de recubrimiento se pueden formar sorprendentemente también a temperaturas muy bajas a partir de los compuestos de cobre o plata. La formación de los coloides comienza especialmente a temperaturas menores de 200 °C, especialmente menores de 130 °C, menores de 100 °C e incluso ya menores de 80 °C, en general se requiere una temperatura de más de 50 °C, siempre que no se realice una irradiación. La formación de coloides comienza por ejemplo, en un tratamiento térmico en el rango de 50 a 100 °C, preferentemente de 60 a 80 °C o 70 a 80 °C. Un tratamiento térmico como éste de la composición de recubrimiento puede realizarse en una forma de realización preferida también antes de la aplicación de la composición de recubrimiento, para iniciar la formación de coloides o para completarla. Durante el tratamiento subsiguiente del recubrimiento aplicado con calor o preferentemente radiación se puede continuar con la formación de coloide, si aún no se ha completado.

15 Se pueden formar coloides más grandes, por ejemplo, con 5 - 20 nm, especialmente 10 - 20 nm de diámetro, los que tienen un efecto prolongado. Sorprendentemente se ha observado que por radiación y/o tratamiento térmico se pueden formar especialmente rápido coloides de cobre o plata con un diámetro de por ejemplo, 10 a 30 nm. La cantidad del compuesto de cobre o plata usado en la composición del recubrimiento se rige por la concentración deseada de coloides en el recubrimiento, la que puede ser, por ejemplo, de varios % en peso.

20 El endurecimiento de la composición de recubrimiento también puede realizarse por tratamiento térmico a temperaturas de, en general, por debajo de 300 °C, preferentemente no mayores de 200 °C y especialmente no mayores de 130 °C. Preferentemente son temperaturas que son adecuadas también para la formación de coloides arriba mencionada, por ejemplo, debajo de 100 °C o debajo de 80 °C, por ejemplo, 50 a 100 °C o 60 a 80 °C. Por supuesto, este tratamiento térmico lleva también a la formación de coloides, siempre que estos no se hayan formado ya.

25 Debido a la formación de los coloides por irradiación y/o temperaturas relativamente bajas, se puede evitar de manera ventajosa un endurecimiento rápido del recubrimiento, de modo de dar tiempo a los coloides a formarse. Por otro lado, durante el tratamiento con radiación y/o con calor para la formación de los coloides se producen procesos de condensación y/o reticulación en el recubrimiento, los que llevan a una mayor viscosidad, lo que aporta a la estabilización de los coloides. Se obtiene un recubrimiento con una matriz inorgánica modificada orgánicamente, es decir, además de la estructura de matriz inorgánica hay también grupos laterales orgánicos, los cuales eventualmente y preferentemente son reticulados entre sí o a través de compuestos orgánicos. Los grupos laterales orgánicos están fluorados por lo menos en parte y en la matriz se encuentran contenidos coloides de cobre o plata, en donde una combinación de ambas características lleva a un recubrimiento inhibidor de biopelícula especialmente efectivo, que posee un efecto fuertemente biocida, también por períodos más prolongados, especialmente con relación a medios líquidos, y excelentes propiedades antiadherentes.

30 El recubrimiento inhibidor de la biopelícula es adecuado en general para todos lo objetos o determinadas partes de estos, que tienen que ser protegidos de la formación de un a. Ejemplos son vehículos terrestres, acuáticos y aéreos, tales como barcos (antifouling), vehículos a motor, vehículos que transitan sobre vías (también las vías) y aviones, instalaciones acondicionadoras de aire, intercambiadores de calor, construcciones y sus partes, tales como edificios para viviendas, hospitales, iglesias, museos, monumentos y puentes, especialmente paredes interiores y exteriores (especialmente en caso de penetración de humedad), pisos, azulejos y salas con estos, sistemas de tuberías, aparatos, recipientes, satélites, máquinas, muebles, cercos, implantes, textiles y construcciones de madera.

35 Los recubrimientos son especialmente adecuados para el campo de la construcción de vehículos, inclusive la construcción de barcos, para instalaciones y aparatos médicos, tales como incubadoras, instrumentos quirúrgicos, material quirúrgico para coser, implantes, recipientes, bandejas, materiales para vendas, máscaras de inhalación y material de embalaje, para instalaciones y accesorios para el espacio, como satélites, naves espaciales y su equipamiento, en la tecnología de los alimentos, por ejemplo, en fábricas de cerveza, carnicerías, panaderías, en el procesamiento de la leche, la fabricación de chocolate y en la agricultura, en la cocina, como por ejemplo, los muebles, superficies y aparatos que allí se utilizan, para instalaciones exteriores, como por ejemplo, muebles de jardín, construcciones de madera o cercos, en general para la impregnación de textiles, papel, madera y partes de construcciones de madera, en la farmacia, la galénica o la técnica de procesos, para la tecnología de ambientes estériles, la preparación de agua potable, la producción según las instrucciones GMP (buena práctica de fabricación) y para instalaciones sanitarias.

55 El siguiente ejemplo explica la invención, sin limitarla.

Ejemplo**1. Preparación de un hidrolizado base**

5 En un matraz con tres cuellos de 1 l con termómetro, agitador y enfriador de reflujo se colocaron 248,4 g (1 mol) de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS), bajo agitación se mezclaron con 99,36 g de AlO(OH) estabilizado con ácido acético (Boehmit, Sol P3, Cía. Condea) y se suspendieron durante 10 min (relación MPTS-óxido/AlO(OH) = 1,8). A continuación se calentó la mezcla a 90 °C y se agitó durante otros 15 min. Luego se agregaron 35,95 g (2 moles) de agua destilada lentamente bajo agitación y se calentó la mezcla a 100 °C. Después de aprox. 5-10 min la mezcla de reacción formó fuertemente espuma (metanol), después de lo cual la mezcla de reacción, calculada a partir del momento de la adición de agua, se calentó durante 2,5 hs bajo agitación a 100 °C de temperatura de un baño de aceite a reflujo. Luego se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a presión a través de un filtro de membrana de 1 µm (acetato de celulosa) con un prefiltro de fibra de vidrio y se almacenó hasta su uso posterior a -18 °C.

2. Preparación de una solución de AgNO₃

15 En un matraz redondo de 100 ml se colocaron 27,0 g de etanol y se mezclaron con 1,28 g (7,5 mmoles) de AgNO₃. La mezcla se agitó durante 30 min a temperatura ambiente y se mezcló con 14,0 g de 2-propanol así como 3,0 g de acetona. La solución de AgNO₃ se agitó hasta su uso bajo exclusión de luz UV a temperatura ambiente.

3. Preparación del barniz

20 En un matraz de tres cuellos de 500 ml con enfriador de reflujo se homogeneizaron bajo agitación 100 g del hidrolizado base con 122,3 g de 1-butanol. Luego se mezcló la mezcla con 23,5 g de la solución de AgNO₃ preparada y se calentó a una temperatura de baño de aceite de 60 °C. Después de 10 min se agregaron a la mezcla bajo fuerte agitación de a gotas 0,72 g N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, coloreándose la mezcla lentamente a un color marrón. La solución de reacción se agitó durante 24 h a 60 °C. Después de enfriar a temperatura ambiente se agregaron 12,9 g de 1,6-hexanodioldimetacrilato, 1,3 g del agente de desarrollo Byk 306 y 8,3 g (5,5 moles %/mol de enlaces dobles) del fotoiniciador Irgacure 819 así como 2,5 g de fluorosilano n-C₆F₁₃-CH₂CH₂SiZ₃, (Dynasil F 8261) y con exclusión de luz UV durante 24 hs. Los componentes individuales se presentan en la Tabla 1 y las partes en peso de los componentes en la Tabla 2.

Tabla 1

	Barniz
Contenido de sólidos [% en peso]	35
Hidrolizado base	100 g
1-Butanol	1223 g
Comonomero (HDDMA)	12,9 g
Fluorosilano	2,5 g
Solución de AgNO ₃	23,5 g
Byk 306	13 g
Fotoiniciador	8,3 g

Tabla 2: Partes en peso de los componentes en el barniz listo para usar

	Barniz
Oxido de MPTS	17,2
AlO(OH)	9,1
Ácido acético	0,5
Agua	3,4
Metanol	9,2
1-Butanol	45,0
Etanol	5,2
2-Propanol	2,7
Acetona	0,6
Ag	0,2
DIAMO	0,3
Fluorosilano	0,9
Irgacure 819	3,1

4. Recubrimiento de material de mezcla de PMMA y placas de policarbonato

El barniz descrito fue aplicado con un pincel sobre un material de mezcla de PMMA o placas de mezcla de PMMA. Se examinaron las propiedades de desarrollo. Después de tests mecánicos (tests de resistencia al agua y/o solidez al sudor, resistencia a la abrasión) se realizaron tests de cepillado o de solidez a la transferencia de color ("crockmeter").

- 5 El barniz descrito se aplicó para una superficie de recubrimiento homogénea (por ejemplo, para mediciones de ángulos de contacto) con un procedimiento de centrifugado sobre placas de policarbonato planas (5 x 5 cm; espesor 3 mm). Con un número de revoluciones de 800 rpm y una duración de centrifugado de 10 s se obtuvieron espesores de capa entre 4 - 6 μm (después de la polimerización).

7. Endurecimiento del barniz

- 10 Los sustratos estaban provistos de una base de un barniz convencional. El endurecimiento de la base y del barniz se realizó con luz azul. La base se endureció después de un tiempo de ventilación de 10 min (temperatura de ventilación: 22 °C) 6 min a atmósfera normal. El barniz se endureció después de un tiempo de ventilación de 10 min (temperatura de ventilación: 22 °C) 2 min bajo atmósfera de argón.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Sustrato que tiene un recubrimiento inhibidor de biopelícula que comprende un condensado inorgánico modificado con grupos orgánicos y consiste en uno o más compuestos inorgánicos hidrolizables que tienen por lo menos un sustituyente no hidrolizable, en donde los compuestos inorgánicos hidrolizables comprenden uno o más fluorosilanos de la fórmula general (II):



en donde los restos R son iguales o diferentes y representan grupos no hidrolizables, los restos X son iguales o diferentes y significan grupos hidrolizables o hidroxilo, Rf es un grupo no hidrolizable, que presenta 1 a 30 átomos de flúor unidos a átomos de carbono alifáticos, y b es 0, 1 o 2, y el recubrimiento contiene coloides de cobre o plata.

- 10 2. Sustrato de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el recubrimiento contiene además partículas inorgánicas en nanoescala.
3. Sustrato de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque Rf es un grupo alquilo fluorado con 3 a 20 átomos de carbono.
- 15 4. Sustrato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque por lo menos en las partes a recubrir está compuesto por metal, roca, madera, papel, textiles, cuero, cerámica, vidrio, esmalte, goma o material plástico.
5. Procedimiento para la preparación de un sustrato con un recubrimiento inhibidor de biopelícula de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque una composición de recubrimiento, que contiene un hidrolizado o precondensado de uno o más compuestos inorgánicos hidrolizables con por lo menos un sustituyente no hidrolizable, en donde los compuestos inorgánicos hidrolizables comprenden uno o más fluorosilanos de la fórmula general (II):



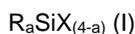
en donde los restos R son iguales o diferentes y representan grupos no hidrolizables, los restos X son iguales o diferentes y significan grupos hidrolizables o grupos hidroxilo, Rf es un grupo no hidrolizable, que presenta 1 a 30 átomos de flúor unidos a átomos de carbono alifáticos, y b es 0, 1 o 2, es aplicada sobre la superficie a recubrir del sustrato y se trata con calor y/o radiación, en donde se encuentran contenidos coloides de cobre o plata en la composición de recubrimiento y/o se forman *in situ* durante el tratamiento con calor y/o radiación a partir de los compuestos de cobre o plata contenidos en la composición de recubrimiento.

- 25 6. Composición de recubrimiento, que contiene un hidrolizado o precondensado de uno o más compuestos inorgánicos hidrolizables que tiene por lo menos un sustituyente no hidrolizable, caracterizada porque contiene coloides de cobre o plata y/o un compuesto de cobre o plata que puede ser convertido en coloide de cobre o plata por medio de calor y/o radiación y los compuestos inorgánicos hidrolizables comprenden uno o más fluorosilanos de la fórmula general (II):



en donde los restos R son iguales o diferentes y representan grupos no hidrolizables, los restos X son iguales o diferentes y significan grupos hidrolizables o grupos hidroxilo, Rf es un grupo no hidrolizable, que presenta 1 a 30 átomos de flúor unidos a átomos de carbono alifáticos, y b es 0, 1 o 2.

- 35 7. Composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizada porque los compuestos inorgánicos hidrolizables comprenden uno o más silanos de la fórmula general (I):



en donde los restos R son iguales o diferentes y representan grupos no hidrolizables, los restos X son iguales o diferentes y significan grupos hidrolizables o grupos hidroxilo y "a" tiene el valor de 1, 2 ó 3.

- 40 8. Composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 ó 7, caracterizada porque los compuestos inorgánicos hidrolizables comprenden uno o más silanos, los que presentan por lo menos un resto no - hidrolizable, el que comprende un grupo funcional, a través del cual es posible una reticulación.
9. Composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque de los silanos usados con por lo menos un sustituyente no hidrolizable, por lo menos 40% en moles presentan por lo menos un resto no hidrolizable, el cual comprende un grupo funcional, a través del cual es posible una reticulación.
- 45 10. Composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 ó 9, caracterizada porque el grupo funcional es un doble enlace carbono-carbono.

11. Composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 10, caracterizada porque los compuestos de cobre o plata son compuestos de complejos de cobre o plata.