

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 725**

51 Int. Cl.:  
**C03C 21/00** (2006.01)  
**C03C 17/36** (2006.01)  
**C03C 17/06** (2006.01)  
**C23C 14/58** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05826433 .4**  
96 Fecha de presentación: **16.12.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1828075**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.09.2007**

54 Título: **MÉTODOS PARA FABRICAR UN SUSTRATO CON PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS.**

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

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**09.01.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**09.01.2012**

73 Titular/es:  
**AGC GLASS EUROPE**  
**CHAUSSÉE DE LA HULPE 166**  
**1170 BRUXELLES (WATERMAEL-BOITSFORT),**  
**BE**

72 Inventor/es:  
**JACOBS, Nadia;**  
**HEVESI, Kadosa;**  
**HECQ, André;**  
**POELS, Jean-Pierre;**  
**EGO, Christophe y**  
**PILLOY, Georges**

74 Agente: **Ruo, Alessandro**

**ES 2 371 725 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

Métodos para fabricar un sustrato con propiedades antimicrobianas

5 **[0001]** La presente invención se refiere a un sustrato, en particular a un sustrato de tipo vidrio o un sustrato metálico, en el que al menos una de sus superficies tiene propiedades antimicrobianas, en particular antibacterianas o antifúngicas. La presente invención también se refiere a un proceso para la producción de dicho sustrato.

10 **[0002]** En el campo de los sustratos cerámicos, el documento EP 653 161, por ejemplo, describe la posibilidad de recubrirlos con un vidriado compuesto por plata para proporcionarles propiedades antibacterianas.

15 **[0003]** En el campo de los sustratos de tipo vidrio, se sabe que los procesos de tipo sol-gel proporcionan una superficie antimicrobiana. Estos procesos requieren una fase de endurecimiento de la capa de sol-gel, que implica temperaturas elevadas del orden de 500°-600°C (temperatura de sinterización). También se conocen procesos que requieren que el sustrato se sumerja en una composición que comprende una sal de plata. En este caso, no se deposita una capa de plata, pero tiene lugar un intercambio de iones en la solución a una temperatura elevada.

20 **[0004]** También se conoce un proceso para producir un sustrato de vidrio que tiene propiedades antimicrobianas a partir del documento EP 1449816. Este proceso requiere tanto una fase de secado entre 20° y 105°C como un tratamiento térmico a 600°-650°C. Este tratamiento térmico tiene algunas desventajas, particularmente con respecto al coste y a la uniformidad del producto. Además, hace que el proceso sea muy poco reproducible, puesto que se ha descubierto 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 significativa en la profundidad de difusión de la plata y, por lo tanto, esto causa una variación en las propiedades antibacterianas del sustrato. Cabe señalar que dicho tratamiento térmico causa una coloración amarilla indeseable de un sustrato de vidrio de sosa-cal. Además, con este procedimiento, después de haberse tratado, el producto ya no puede cortarse en un tamaño particular debido al proceso de templado necesario.

30 **[0005]** También se conoce un proceso para obtener sustratos antimicrobianos a partir del documento US 2002/0001604 A1. El Ejemplo 1 describe un proceso en el que un sustrato de vidrio de sosa-cal se recubre con una dispersión coloidal acuosa de plata y después se trata térmicamente o a una temperatura de 500°C durante 30 minutos.

35 **[0006]** Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar un sustrato, de vidrio o metálico, con propiedades antimicrobianas, que sea fácil de usar y económico de producir.

40 **[0007]** De acuerdo con una realización, la presente invención se refiere a un proceso para la producción de un sustrato (en particular vidrio) que tiene propiedades antimicrobianas, caracterizada por que comprende las etapas siguientes:

(i) deposición de una capa no gelificante que comprende un agente antimicrobiano inorgánico en forma de metal, quelato o ión en al menos una de las superficies del sustrato de vidrio;

(ii) difusión del agente en o bajo dicha al menos una superficie del sustrato por tratamiento térmico a una temperatura superior a 200 e inferior a 380°C, durante un periodo en el intervalo de entre 5 minutos y 40 minutos.

45 **[0008]** De acuerdo con otra realización en relación con un sustrato de vidrio o metal, el proceso se caracteriza por que comprende las etapas secuenciales siguientes:

(i) deposición de una capa no gelificante de metal que comprende un agente antimicrobiano inorgánico, obtenido al principio de un precursor, en forma de metal, coloide, quelato o ión, en al menos una de las superficies del sustrato;

(ii) deposición de un recubrimiento superior;

(iii) difusión del agente en dicho recubrimiento superior por tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 200 y 750 °C durante un periodo en el intervalo de entre 2 minutos y 2 horas.

50 **[0009]** Durante el tratamiento térmico, el agente antimicrobiano puede difundirse bajo la superficie hacia el centro del sustrato si no se aplica ningún recubrimiento, o en un recubrimiento inferior o en un recubrimiento superior en el caso de que se apliquen esos recubrimientos sobre el sustrato.

60 **[0010]** Si se aplica un recubrimiento inferior, puede comprender ventajosamente una primera capa que tiene la función de bloquear o ralentizar la migración del agente antimicrobiano, y una segunda capa que sirva como depósito para los agentes antimicrobianos. Esas funciones pueden determinarse en un producto fabricado de acuerdo con la invención comparando el efecto antimicrobiano de productos similares con y sin recubrimiento inferior y/o analizando los perfiles de difusión (véanse las figuras 1 y 2).

65

**[0011]** Cada capa del recubrimiento inferior puede tener en particular un espesor comprendido entre 5 y 1000 nm, preferentemente entre 8 y 800 nm, más preferentemente entre 10 y 600 nm.

5 **[0012]** El sustrato puede ser una lámina de vidrio plano, particularmente vidrio de sosa-cal que puede ser vidrio flotado. Puede ser vidrio transparente. El vidrio puede tener un espesor dentro del intervalo de 2,5 a 12 mm. Puede ser vidrio transparente o vidrio coloreado. Puede comprender una capa reflectante (para formar un espejo) o una capa de esmalte o pintura (para recubrimiento de paredes), generalmente en la superficie opuesta a la superficie antimicrobiana.

10 **[0013]** El sustrato puede tener un área superficial superior a de 0,8 m a 0,8 m; puede adaptarse a cortarse en un tamaño de acabado mediante una operación de corte posterior.

15 **[0014]** Cuando el sustrato es un vidrio de sosa-cal transparente, de acuerdo con una realización preferida, la temperatura máxima del tratamiento térmico es preferentemente inferior a 350°C y, ventajosamente superior a 200°C, preferentemente superior a 220°C y se prefiere particularmente superior a 240°C.

20 **[0015]** La duración del tratamiento térmico debe ajustarse de acuerdo con la temperatura seleccionada. En particular para la segunda realización, se encuentra que una duración en el intervalo de preferentemente entre 5 minutos y 1 hora, y se prefiere particularmente entre 7 y 40 minutos.

**[0016]** Una combinación de temperatura-duración particularmente ventajosa ha demostrado ser una temperatura en el intervalo de entre 200° y 350°C a lo largo de un periodo que varía de 10 a 30 minutos.

25 **[0017]** El agente antimicrobiano puede seleccionarse de diversos agentes inorgánicos conocidos por sus propiedades antimicrobianas, en particular plata, cobre y cinc. Ventajosamente, el agente antimicrobiano está en forma metálica.

30 **[0018]** El proceso de acuerdo con la invención comprende ventajosamente una etapa adicional (iii) que consiste en eliminar cualquier exceso de agente antimicrobiano que quede en la superficie, es decir, que no se haya difundido durante la etapa del tratamiento térmico (ii). Esta eliminación puede conseguirse por lavado. En particular, son adecuadas soluciones basadas en HNO<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> o Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> para dicho proceso de lavado. Este lavado puede evitar que quede cualquier agente antimicrobiano en la superficie en forma metálica en una cantidad tal que pudiera provocar que la superficie tratada fuera demasiado reflectante. Para algunas aplicaciones, se prefiere que el sustrato tratado de acuerdo con la invención no muestre ningún aumento significativo en la reflexión de luz (RL) o ninguna reducción significativa en la transmisión de luz (TL) en relación con el sustrato no tratado.

35 **[0019]** Se ha descubierto que con el proceso de acuerdo con la invención, puede depositarse una cantidad muy pequeña del agente antimicrobiano sobre dicha al menos una superficie del sustrato. En algunos casos, puede ser apropiada una cantidad de más de 5 mg/m<sup>2</sup>, preferentemente más de 20 mg/m<sup>2</sup> y se prefiere particularmente de más de 35 mg/m<sup>2</sup> de superficie a tratar. Sin embargo, el uso de concentraciones mucho mayores (800 ó 900 mg/m<sup>2</sup>) no obstaculiza el resultado, en su lugar dichas concentraciones han demostrado ser simplemente innecesarias y pueden requerir que se elimine el exceso en una escala mucho más significativa.

40 **[0020]** Diversos métodos conocidos de por sí pueden ser adecuados para depositar la capa que comprende el agente antimicrobiano. En particular, la deposición es posible por pulverización pirolítica, por bombardeo iónico o por un método similar al método usado para la producción de espejos, que comprende la pulverización de una sal de un agente antimicrobiano tal como AgNO<sub>3</sub> y la precipitación por reducción del agente antimicrobiano en forma de metal.

45 **[0021]** Pueden considerarse diversos tipos de sustrato de vidrio dependiendo de las aplicaciones buscadas. Además del vidrio flotado de sosa-cal transparente tradicional, también puede usarse un vidrio que esté coloreado, esmerilado o estampado. Las láminas de vidrio pueden tratarse en una o ambas caras. La cara opuesta a la cara tratada puede someterse a cualquier tipo deseado de tratamiento de superficie. Por ejemplo, puede aplicarse sobre la misma un recubrimiento de pintura o esmalte o una capa reflectante, por ejemplo, para aplicaciones tales como revestimientos de paredes o espejos.

50 **[0022]** La invención también se refiere a un sustrato de vidrio que comprende un agente antimicrobiano presente en o difundido hacia o bajo al menos una de sus superficies expuestas, de modo que la relación I(CsAg)/I(CsSi) en la superficie (medida de acuerdo con el método de SIMS dinámico) sea superior a 0,015, preferentemente superior a 0,020 y se prefiere particularmente superior a 0,025. La cantidad de agentes antimicrobianos presentes o difundidos en al menos una de sus superficies es ventajosamente superior a 0,1 mg/m<sup>2</sup>, preferentemente superior a 1 mg/m<sup>2</sup> y se prefiere particularmente de más de 10 mg/m<sup>2</sup> de superficie antimicrobiana.

55 **[0023]** La relación de I(CsAg)/I(CsSi) se mide usando un aparato Cameca ims-4f. El I(CsAg) es la intensidad máxima obtenida para los iones de CsAg<sup>+</sup> y el I(CsSi) es la intensidad máxima obtenida para iones de CsSi<sup>+</sup> después del bombardeo de la superficie del sustrato mediante un haz de iones de Cs<sup>+</sup> que progresivamente decapan la superficie de la muestra. La energía del haz de iones de Cs<sup>+</sup> que alcanza el sustrato es de 5,5 keV. El

ángulo de incidencia del haz es de 42° respecto a la normal del sustrato. Los valores de superficie indican que los valores se toman para una profundidad tan pequeña como sea posible siempre que el valor obtenido sea significativo. Dependiendo del índice de erosión usado, los primeros valores significativos pueden corresponder a profundidades máximas de aproximadamente 1 a 5 nm. En el presente caso, los valores de superficie corresponden a una profundidad máxima de 2 nm. Para asegurar que los valores obtenidos sean significativos, la relación de isótopos Ag107/Ag109 debe en particular estar próxima al valor teórico (1,0722), en particular estará en el intervalo de entre 1,01 y 1,13.

**[0024]** En algunas realizaciones de la invención, un sustrato que tenga agentes antimicrobianos presentes en al menos una superficie expuesta puede ser una lámina de vidrio recocido. La expresión lámina de vidrio recocido se usa en la presente memoria para significar que el vidrio puede cortarse en tamaño sin romperse de la forma en que se rompería una lámina de vidrio templado o endurecido al cortarse. Dicha lámina de vidrio recocido tiene preferentemente una compresión superficial inferior a 5 MPa.

**[0025]** La invención también se refiere a sustratos metálicos o de otro tipo que comprenden agentes antimicrobianos presentes en o difundidos en o bajo al menos una de sus superficies expuestas en un % atómico preferentemente superior al 1% o más, preferentemente superior al 1,5%, más preferentemente superior al 2%.

**[0026]** El sustrato de acuerdo con la invención tiene un efecto antibacteriano sobre un gran número de bacterias, ya sean bacterias gram positivas o gram negativas, en particular sobre al menos una de las bacterias siguientes: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *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, superior a log 1, preferentemente superior a log 2, y se prefiere particularmente superior a log 2,5. El sustrato se considerará bactericida de acuerdo con la norma JIS Z 2801 si tiene un efecto superior a log 2. Sin embargo, la invención también se refiere a sustratos que tienen un efecto menor (por ejemplo, un efecto bacteriostático, que significa que las bacterias no se destruyen necesariamente pero ya no pueden desarrollarse).

**[0027]** El sustrato de acuerdo con la invención tiene ventajosamente un efecto antifúngico (fungicida o fungistático) sobre cualquier hongo, en particular *Candida albicans* o *Aspergillus niger*.

**[0028]** Cuando el sustrato de vidrio usado es un vidrio transparente, puede tener ventajosamente propiedades antimicrobianas, así como una coloración neutra en reflexión. En particular, los índices colorimétricos (sistema CIELAB) en reflexión a\* y b\* (Illuminant C, observador 10°) están en el intervalo de entre -10 y 6, preferentemente entre -5 y 3 y se prefiere particularmente entre -2 y 0, y la pureza puede ser inferior al 15%, preferentemente inferior al 10% y se prefiere particularmente inferior al 5%.

**[0029]** Si el sustrato es un vidrio coloreado, puede considerarse que pueden obtenerse propiedades antimicrobianas sin cambiar mucho el color inicial del sustrato. El cambio de coloración se expresa generalmente con el índice colorimétrico mediante Delta E\*;  $\Delta E^* = [(1^* - 1^*_2)^2 + (a^* - a^*_2)^2 + (b^* - b^*_2)^2]^{1/2}$ . Una Delta E\* inferior a 3, preferentemente inferior a 2 puede obtenerse para un sustrato antimicrobiano de acuerdo con la invención.

**[0030]** Cuando el sustrato de vidrio usado es un vidrio transparente, puede tener ventajosamente tanto propiedades antimicrobianas como una absorción de luz visible inferior al 1,5%, preferentemente inferior al 1,4% y, se prefiere particularmente inferior al 1,3%. Puede tener una transmisión de luz visible dentro del intervalo del 80 al 91%, preferentemente del 84 al 90%. Y la reflexión de luz visible puede ser inferior al 15%, preferentemente inferior al 12%, más preferentemente inferior al 10%.

**[0031]** El sustrato de acuerdo con la invención tiene preferentemente en particular un efecto antimicrobiano después de uno cualquiera de los ensayos de envejecimiento acelerado siguientes: ensayo de pulverización en húmedo (ensayo durante 20 días en una cámara con una humedad de más del 95% a 40 °C) después de 500 horas de irradiación UV (lámparas 4 340A ATLAS, cámara a 60 °C), después de 24 horas sumergido en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 N), después de 24 horas sumergido en una solución de NaOH (0,1 N).

**[0032]** Se describen en las reivindicaciones adjuntas realizaciones preferidas o alternativas de la presente invención.

**[0033]** La presente invención se describirá en más detalle a continuación de una forma no restrictiva con respecto a los dibujos adjuntos:

Las figuras 1a a 1e muestran los perfiles de difusión de plata hacia la superficie del sustrato para muestras obtenidas usando el procedimiento del Ejemplo 1 (deposición de la capa de plata por pulverización); la Figura 2 muestra un perfil de difusión de plata hacia el interior de la superficie del sustrato para una muestra obtenida usando el procedimiento del Ejemplo 2 (deposición por precipitación de una capa de plata por reducción de la sal correspondiente).

**EJEMPLO 1:**

**Producción de muestras antimicrobianas**

5 **[0034]** Se recubrieron muestras de vidrio de sosa-cal transparente con una capa de plata usando el método de deposición al vacío, también denominado bombardeo iónico con magnetrón, de una forma conocida de por sí usando una diana de metal de plata en una atmósfera de argón. La cantidad de plata depositada era de 40 mg/m<sup>2</sup> de superficie tratada para la muestra 1.a (vidrio de 4 mm de espesor) y 100 mg/m<sup>2</sup> de superficie tratada para las muestras 1.b a 1.e (vidrio de 2 mm de espesor).

10 **[0035]** Para provocar que la plata se difundiera hacia la superficie, las muestras se sometieron después a un tratamiento térmico en las condiciones (duración y temperatura) especificadas en la Tabla 1.

15 **[0036]** Las muestras tratadas se lavaron después en ácido para eliminar cualquier exceso de plata restante en la superficie que por lo tanto no hubiera difundido durante el tratamiento térmico. El objetivo es eliminar cualquier vestigio de plata en la superficie (principalmente Ag metálica) y por lo tanto obtener un vidrio transparente sin eliminar la plata que ha difundido ligeramente hacia la superficie. Son adecuadas soluciones de HNO<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> o Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> para dicho proceso de lavado.

20 **[0037]** Las Figuras 1.a a 1.e muestran la cantidad de plata difundida hacia la superficie del sustrato en función de la profundidad (d) en el sustrato. La cantidad de plata se estima por medición de la relación I(CsAg)/I(CsSi) obtenida por SIMS dinámico. El I(CsAg) es la intensidad máxima obtenida para los iones de CsAg<sup>+</sup> y el I(CsSi) es la intensidad máxima obtenida para los iones de CsSi<sup>+</sup> después del bombardeo de la superficie del sustrato mediante un haz de iones de Cs<sup>+</sup> usando un aparato Cameca ims-4f (haz de 5,5 keV y ángulo de incidencia de 42° respecto a la normal del sustrato).

**Medición del efecto antimicrobiano**

30 **[0038]** Las propiedades bactericidas y fungicidas de algunas muestras se analizaron de acuerdo con la norma JIS Z 2801. Los resultados se cotejan en la Tabla 1 a continuación.

35 **[0039]** Un nivel de log 1 indica que el 90% de las bacterias inoculadas sobre la superficie del vidrio se destruyeron en 24 horas en las condiciones de la norma; el log 2 indica que se destruyeron el 99% de las bacterias; el log 3 indica que se destruyeron el 99,9% de las bacterias depositadas, etc.

**Tabla 1**

Ejemplos	Temperatura °C	Duración (minutos)	Perfil de difusión	I(CsAg)/I(CsSi)	Bacteria u hongo ensayado	Efecto antimicrobiano
1.a	250	15	Fig. 1.a	0,200	<i>E. coli</i>	> log 4
1.b	250	30	Fig. 1.b	0,037	<i>E. coli</i>	> log 4
1.c	300	15	Fig. 1.c	0,027	<i>E. coli</i> <i>S. aureus</i> <i>P. aeruginosa</i> <i>E. hirae</i> <i>C. albicans</i>	log 3,6 log 3,4 log 4,1 log 1,0 log 1,2
1.d	350	15	Fig. 1.d	0,027		
Ejemplo comparativo 1.e	400	15	Fig. 1.e	0,021	<i>E. coli</i>	log 1,6

40 **[0040]** La muestra 1.a tiene un aspecto que es neutro en la reflexión. Los índices colorimétricos son a\* = -0,2 y b\* = -0,9 y la pureza es del 1,9%. La muestra 1.c también tiene un aspecto que es neutro en la reflexión. Los índices colorimétricos son a\* = -0,2 y b\* = -0,7 y la pureza es del 1,5% (medida con Illuminant D, ángulo de 10°).

45 **[0041]** Se realizaron ensayos de envejecimiento acelerado sobre la muestra 1.c que demostraron que el efecto antimicrobiano se conservaba. Se midió un efecto antibacteriano con respecto a *E. coli* superior a o igual a log 4 después de los ensayos de envejecimiento artificial siguientes:

- pulverización en húmedo (ensayo durante 20 días en una cámara con una humedad de más del 95% y a 40°C);
- después de 500 horas de irradiación UV (lámparas 4 340A ATLAS, cámara a 60°C),
- después de 24 horas sumergida en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 N),
- después de 24 horas sumergida en una solución de NaOH (0,1 N).

**Ejemplo 2**

[0042] Se recubrieron muestras de 4 mm de espesor de vidrio de sosa-cal transparente con una capa de plata por deposición química usando un método similar al usado para producir espejos.

[0043] Las muestras se sometieron primero a una etapa de sensibilización usando una solución de cloruro de estaño. Después, se pulverizó una solución acuosa de  $\text{AgNO}_3$  sobre la superficie del vidrio a un caudal de 200 ml/min junto con un agente reductor para reducir la sal de plata en sal metálica. Después, el exceso se eliminó por aclarado. Se depositaron cantidades de 100 a 800 mg de  $\text{Ag}/\text{m}^2$  sobre una cara de los sustratos de vidrio.

[0044] Para provocar que la plata difundiera hacia la superficie, las diferentes muestras se sometieron después a diferentes tratamientos térmicos durante un periodo de 10 a 30 minutos a temperatura que variaban de 250° a 350°C (véase la Tabla 2).

[0045] Las muestras tratadas se lavaron después en ácido para eliminar el exceso de plata que queda en la superficie como en el Ejemplo 1.

[0046] El perfil de difusión de la muestra 2.d se muestra en la Figura 2.

[0047] El efecto antimicrobiano se analizó usando el mismo método que en el Ejemplo 1 y los resultados se cotejan en la Tabla 2 a continuación.

**Tabla 2:**

Ejemplos	Concentración de Ag depositada ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )	Temperatura y duración del tratamiento térmico	I(CsAg)/I(CsSi)	Bacteria	Efecto antimicrobiano
2.a	100	250°C, 15 min	0,15	<i>E. coli</i>	> log 4,8
2.b	100	300°C, 15 min	0,14	<i>E. coli</i>	> log 4,8
2.c	100	350°C, 10 min	0,075	<i>E. coli</i>	> log 4,8
2.d	250	300°C, 15 min	0,021	<i>E. coli</i>	> log 3,6
2.e	300	250°C, 15 min	0,22	<i>E. coli</i>	log 4,8
2.f	300	300°C, 15 min	0,23	<i>E. coli</i>	log 4,8
2.g	300	350°C, 10 min	0,13	<i>E. coli</i>	> log 4,8

**Ejemplo 3**

[0048] Se recubrieron muestras de 6 mm de espesor de vidrio de sosa-cal transparente con una capa de plata por medio de pulverización pirolítica. Se pulverizó una solución de  $\text{AgNO}_3$  durante 5 segundos sobre muestras precalentadas a temperaturas de 300° a 400°C. La solución se pirolizó en contacto con el sustrato caliente y formó una película de plata metálica.

[0049] En este caso, las dos etapas de deposición del agente antimicrobiano y su difusión hacia la superficie eran prácticamente simultáneas puesto que el sustrato se precalentaba. En este caso, el proceso podía usarse durante la producción continua de vidrio flotado. La pulverización de plata podía disponerse después del baño de estaño y podía realizarse antes de que la cinta de vidrio entre en el horno de recocido o en el horno de recocido real.

[0050] El vidrio tratado se lavó después como en los Ejemplos 1 y 2.

**Ejemplo 4** (fuera del alcance de la presente invención)

[0051] Se recubrieron muestras de vidrio de sosa-cal transparente con una o dos capas de diferentes óxidos metálicos u oxocarburos con un espesor que varía entre 13 y 500 nm, usando deposición pirolítica. La naturaleza y espesor de las capas se cotejan en la Tabla 3 a continuación.

[0052] Se depositó una capa de plata (de 100 a 500  $\text{mg}/\text{m}^2$ ) sobre la última capa del sustrato y se aplicó un tratamiento térmico de templado (temperatura: 680 °C, duración 6 minutos).

Tabla 3:

Sustrato	Concentración de Ag depositado (mg/m <sup>2</sup> )	Bacteria	Efecto antibacteriano (log)
Vidrio/TiO <sub>2</sub> (45 nm)	100	<i>E. coli</i>	1,6
	300	<i>E. coli</i>	2,2
Vidrio/SiOxCy (70 nm)	100	<i>E. coli</i>	4,8
	500	<i>E. coli</i>	4,8
Vidrio/SnO <sub>2</sub> :F (500 nm)	100	<i>E. coli</i>	1,1
Vidrio/SiOxCy (75 nm)/SnO <sub>2</sub> :F (300 nm)	100	<i>E. coli</i>	>4,8
	500	<i>E. coli</i>	>4,8
Vidrio/SiO <sub>2</sub> (25 nm)/TiO <sub>2</sub> (13 nm)	100	<i>E. coli</i>	3,5
	500	<i>E. coli</i>	4,3

[0053] Las propiedades bactericidas de las muestras se analizaron de acuerdo con la norma JIS Z 2801. Los resultados se cotejan en la Tabla 3 anterior.

5 [0054] Se señala que, como resultado de la capa o capas que se depositan primero sobre el sustrato, el efecto antimicrobiano se conserva a pesar del tratamiento térmico a alta temperatura. Por lo tanto, se obtiene un producto que tiene tanto las ventajas de un vidrio templado como de un vidrio antimicrobiano.

10 [0055] La presencia de la capa de recubrimiento puede reducir la variabilidad del efecto antimicrobiano del producto terminado a variaciones en el proceso de tratamiento térmico. Además, puede proporcionar una superficie o material que se adapte mejor a contener el agente antimicrobiano que la superficie del sustrato.

15 [0056] Por simplicidad, también es posible realizar la etapa de templado en una fase posterior. Para poder conservar los sustratos antes del templado, se recomienda por lo tanto que se realice un primer tratamiento térmico a baja temperatura y durante un periodo corto (por ejemplo, de 250° a 400°C durante de 5 a 30 minutos) para provocar que el agente antimicrobiano difunda hacia la capa o capas. El resultado es una lámina de vidrio que puede cortarse a un tamaño deseado y después templarse en un proceso posterior.

20 **Ejemplo 5** (fuera del alcance de la presente invención)

[0057] Se usó una muestra de vidrio de sosa-cal transparente pirolíticamente recubierto con una primera capa de SiOx (75 nm) y una segunda capa de SnO<sub>2</sub> dopado con flúor (320 nm). Se depositó una capa de plata de 100 mg/m<sup>2</sup> mediante el método de deposición al vacío como en el ejemplo 1 usando una diana de plata en una atmósfera de argón.

[0058] Las muestras recubiertas se sometieron a un proceso de templado (670°C durante 10 minutos).

30 [0059] Las propiedades bactericidas de la muestra se analizaron de acuerdo con la norma JIS Z 2801. Se obtuvo un log 2,58. Esto indica que se obtuvieron buenas propiedades bactericidas simultáneamente con las características de templado.

### Ejemplo 6

35 [0060] Una muestra de vidrio de sosa-cal transparente recubierto mediante bombardeo iónico al vacío con el siguiente apilamiento de capas: Vidrio/ZnSnOx (10 nm)/NiCr (80-20)(1,8 nm)/Ag (2,2 nm o aproximadamente 20 mg/m<sup>2</sup>)/ZnSnOx (10 nm).

40 [0061] La muestra recubierta se sometió a un proceso de templado (670°C durante 10 minutos).

45 [0062] Las propiedades bactericidas de la muestra se analizaron de acuerdo con la norma JIS Z 2801. Se obtuvo un log 2,63. Esto indica que se obtuvieron buenas propiedades bactericidas simultáneamente con las características de templado. Esto sugiere que cierta cantidad de plata migraba durante la etapa de templado en el recubrimiento superior y que la capa de NiCr desempeñaba una función de barrera para la migración de la Ag hacia el sustrato.

**Ejemplo 7** (fuera del alcance de la presente invención)

- 5 **[0063]** Se recubrieron muestras de acero con una capa de plata usando el método de deposición al vacío como en el ejemplo 1. Una primera muestra era un acero galvanizado del tipo comercial "ST37" con un espesor de 1,5 mm. La segunda era una muestra de acero laminado en condiciones de frío y sin aceite de un espesor de 0,2 mm.
- 10 **[0064]** Después de haberse lavado apropiadamente, las muestras se recubrieron usando una diana de metal de plata en una atmósfera de argón. La cantidad de plata depositada era de 100 mg/m<sup>2</sup> de la superficie tratada.
- 10 **[0065]** Las muestras se sometieron a un proceso de difusión térmica a 320 °C durante 10 min.
- 15 **[0066]** Las propiedades bactericidas de ambas muestras se analizaron como anteriormente y se obtuvo un log 3,53 para ambas muestras.
- 15 **[0067]** Cuando el sustrato es un metal, particularmente un metal de lámina, y particularmente acero, puede proporcionarse una capa de recubrimiento en la superficie para recibir o contener el agente antimicrobiano. Pueden ser particularmente adecuadas capas de recubrimiento seleccionadas de uno o más de un óxido de titanio, un nitruro de titanio y un óxido de circonio.
- 20 **[0068]** Cuando el sustrato es un sustrato de vidrio plano, puede emplearse el uso de capas de recubrimiento seleccionadas de uno o más de óxido de silicio, un nitruro de silicio, un óxido de estaño, un óxido de cinc, un óxido de circonio, un óxido de titanio, un nitruro de titanio y un nitruro de aluminio.
- 25 **[0069]** Puede usarse una capa de recubrimiento doble, por ejemplo, sustrato/óxido de circonio/óxido de titanio.

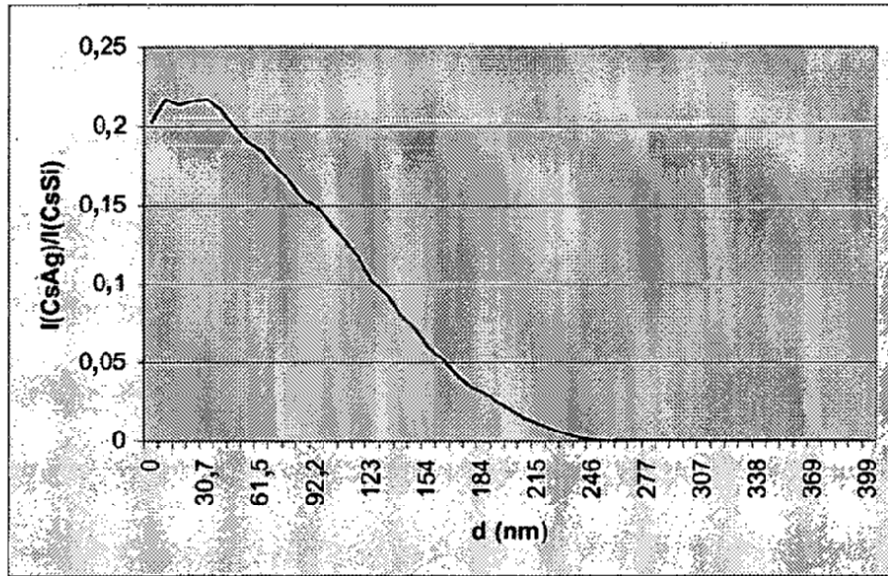


## REIVINDICACIONES

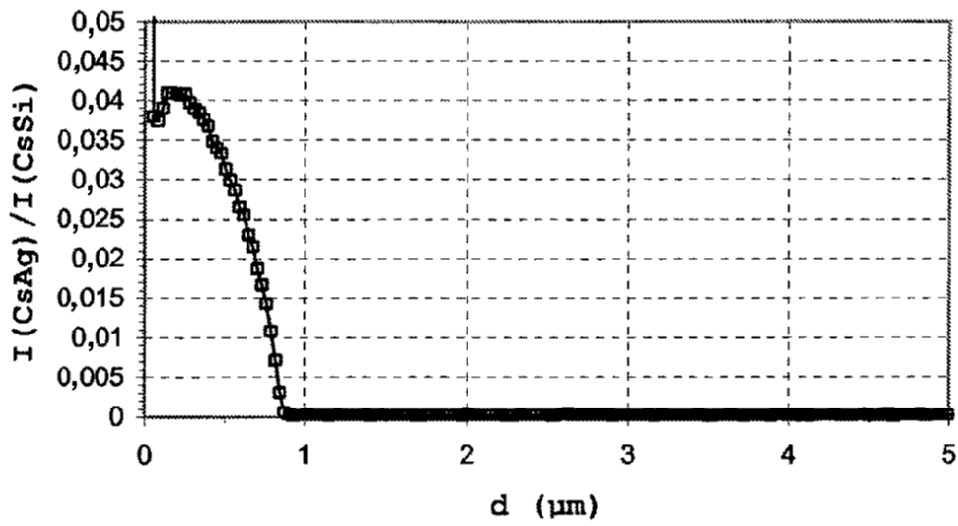
1. Proceso para la producción de un sustrato de tipo vidrio que tiene propiedades antimicrobianas, **caracterizado por que** comprende las etapas siguientes:
- 5 (i) deposición de una capa no gelificante de metal que comprende un agente antimicrobiano inorgánico obtenido al principio de un precursor, en forma de metal, quelato o ión, sobre al menos una de las superficies expuestas del sustrato;
- 10 (ii) difusión del agente bajo dicha al menos una superficie expuesta al sustrato por tratamiento térmico a una temperatura superior a 200 e inferior a 380 °C, durante un periodo en el intervalo de entre 5 minutos y 40 minutos.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la temperatura del tratamiento térmico es inferior a 350 °C.
- 15 3. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la temperatura del tratamiento térmico es superior a 220 °C, y se prefiere particularmente superior a 240°C.
4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el tratamiento térmico se realiza durante un periodo en el intervalo de entre 8 y 40 minutos.
- 20 5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el tratamiento térmico se realiza a una temperatura en el intervalo de entre 200° y 350°C durante un periodo que varía de 10 a 30 minutos.
- 25 6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el precursor usado en la etapa (i) está en una forma metálica o iónica, en particular en forma iónica y disuelto en una solución acuosa.
- 30 7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** la capa que comprende el agente antimicrobiano se deposita mediante bombardeo iónico al vacío o mediante un método que implica la precipitación de agentes antimicrobianos metálicos por reducción de una sal correspondiente.
- 35 8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el agente antimicrobiano se selecciona de plata, cobre y cinc.
9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la cantidad de agentes antimicrobianos depositados sobre dicha al menos una superficie el sustrato es superior a 5 mg/m<sup>2</sup>, preferentemente superior a 10 mg/m<sup>2</sup>, y se prefiere particularmente superior a 20 mg/m<sup>2</sup>.
- 40 10. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el sustrato se recubre con un recubrimiento inferior antes de la deposición de la etapa (i), y **por que** la difusión de la etapa (ii) se produce principalmente dentro del recubrimiento.
- 45 11. Proceso de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado por que** el recubrimiento inferior comprende una primera capa inferior, que tiene la función de bloquear o ralentizar la migración del agente antimicrobiano, y una segunda capa inferior, que sirve como depósito para los agentes antimicrobianos.
- 50 12. Proceso de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado por que** la capa inferior de bloqueo se selecciona entre capas pirolíticas y obtenidas por bombardeo iónico, en particular capas que comprenden un compuesto de óxido de metal, metal o aleación de metal, tal como Pd, NiCr, TiOx, NiCrOx, Nb, Ta, Al, Zr o ZnAl, o mezcla de los mismos.
- 55 13. Proceso de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que** la capa inferior comprende una primera capa basada en ZrO<sub>2</sub> y una segunda capa basada en TiO<sub>2</sub>, en particular en la forma cristalizada de anatasa.
14. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el sustrato es un sustrato de tipo vidrio, en particular un vidrio de sosa-cal transparente.
- 60 15. Proceso para la producción de un sustrato de vidrio o metal que tiene propiedades antimicrobianas, **caracterizado por que** comprende las etapas siguientes:
- 65 a. deposición de una capa no gelificante de metal que comprende un agente antimicrobiano inorgánico, obtenida al principio de un precursor, en forma de metal, coloide, quelato o ión, sobre al menos una de las superficies del sustrato;
- b. deposición de un recubrimiento superior

c. difusión del agente en dicho recubrimiento superior por tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 200 y 750 °C durante un periodo en el intervalo de entre 2 minutos y 2 horas.

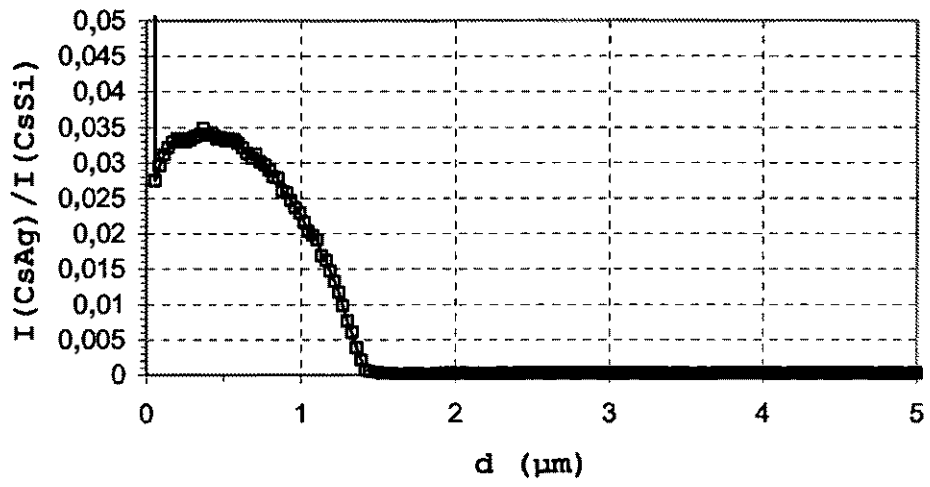
- 5 16. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado por que** la cantidad total de agentes antimicrobianos que comprende el sustrato es superior a 0,1 mg/m<sup>2</sup>, preferentemente superior a 1 mg/m<sup>2</sup>, y se prefiere particularmente superior a 10 mg/m<sup>2</sup> de superficie antimicrobiana.
- 10 17. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** en al menos una de las siguientes bacterias: *E. coli*, *S. aureus*, *P. aeruginosa* (medido de acuerdo con la norma JIS Z 2801), el sustrato tiene un efecto bactericida superior a log 2, y se prefiere particularmente superior a log 2,5.
- 15 18. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el sustrato tiene un efecto antimicrobiano después de cualquiera de los ensayos de envejecimiento acelerado siguientes: pulverización en húmedo (ensayo durante 20 días en una cámara con una humedad de más del 95% y a 40 °C), 500 horas de irradiación UV (lámparas 4 340A ATLAS, cámara a 60 °C), después de 24 horas sumergido en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 N), después de 24 horas sumergido en una solución de NaOH (0,1 N).
- 20 19. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el sustrato comprende agentes antimicrobianos que se difunden hacia al menos una de sus superficies expuestas, de modo que la relación I(CsAg)/I(CsSi) (media en la superficie usando el método de SIMS dinámico) es superior a 0,020, y se prefiere particularmente superior a 0,025.
- 25 20. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el sustrato tiene una coloración neutra en reflexión, es decir, los índices colorimétricos a\* y b\* están en el intervalo de entre -10 y 6, preferentemente entre -5 y 3, y se prefiere particularmente entre -2 y 0, y la pureza es inferior al 15%, preferentemente inferior al 10%, y se prefiere particularmente inferior al 5%.
- 30 21. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el sustrato tiene una absorción integrada de luz visible de menos del 1,5%, preferentemente de menos del 1,4% y se prefiere particularmente de menos del 1,3%.
22. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el sustrato está recocido.



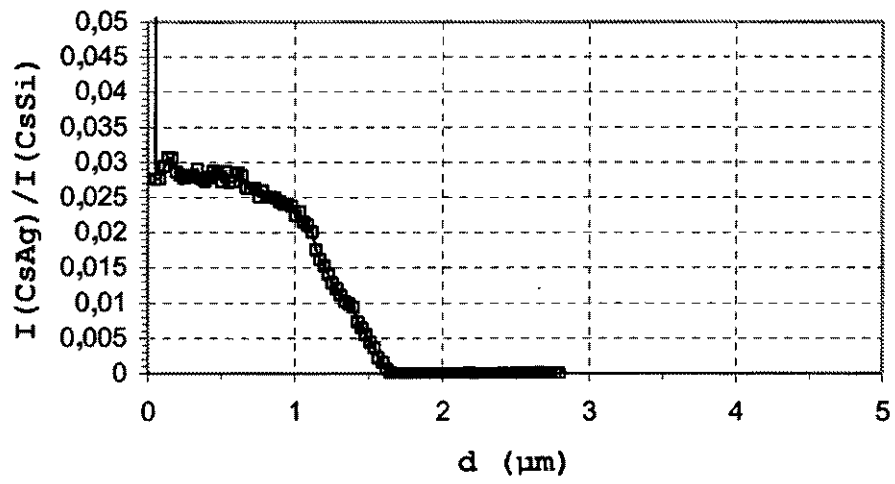
**Fig. 1.a.**



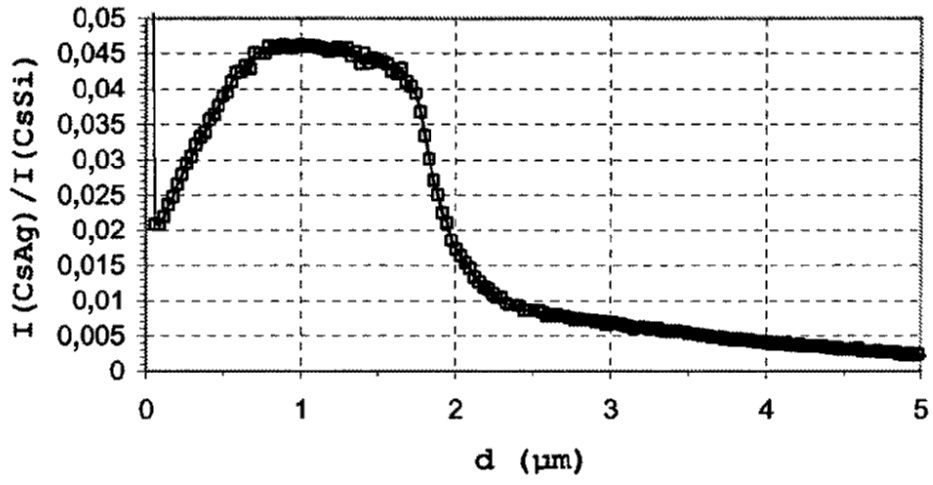
**Fig. 1.b**



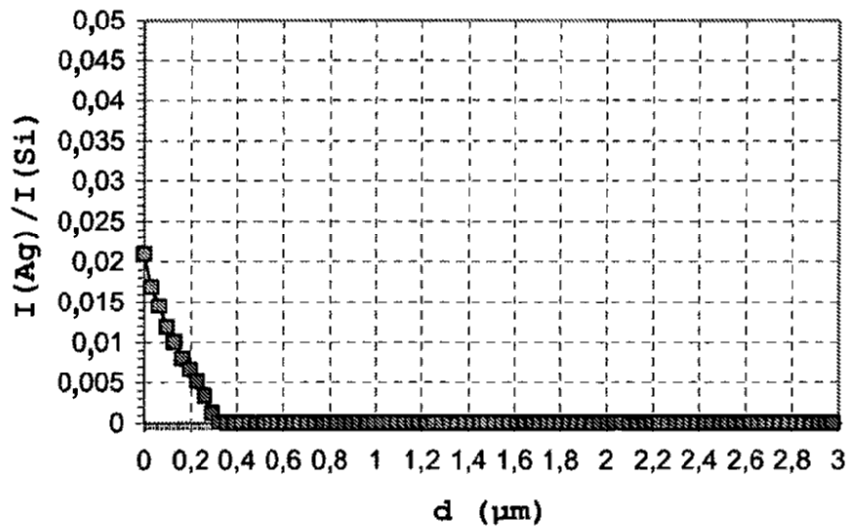
**Fig. 1.c**



**Fig. 1.d**



**Fig. 1.e**



**Fig. 2**

**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

5 Esta lista de referencias citadas por el solicitante es sólo para la comodidad del lector. No forma parte del documento de patente europea. Aunque se ha tomado especial cuidado en la compilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

**Documentos de patentes citados en la descripción**

- 10
- EP 653161 A [0002]
  - EP 1449816 A [0004]
  - US 20020001604 A1 [0005]