

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 782 373**

51 Int. Cl.:

A01P 1/00 (2006.01)
A01N 59/00 (2006.01)
A01N 59/20 (2006.01)
A01N 37/02 (2006.01)
C01G 23/053 (2006.01)
C03C 17/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2014** **PCT/EP2014/077561**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015** **WO15091261**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2014** **E 14812229 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2020** **EP 2908646**

54 Título: **Revestimiento de superficie**

30 Prioridad:

18.12.2013 GB 201322436

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.09.2020

73 Titular/es:

KASTUS TECHNOLOGIES DAC (100.0%)
48, Monalea Wood, Firhouse
Dublin 24, IE

72 Inventor/es:

RYAN, DARRAGH;
PILLAI, SURESH y
CARROLL, JOANNA

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 782 373 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

Revestimiento de superficie.

5 Campo de la invención

La presente solicitud se refiere a revestimientos para superficies y más particularmente a revestimientos antimicrobianos.

10 Antecedentes de la invención

Una superficie antimicrobiana es una superficie que presenta un agente antimicrobiano que inhibe o reduce la capacidad de los microorganismos para crecer. Los agentes antimicrobianos son agentes que matan microorganismos o inhiben su crecimiento. Los agentes antimicrobianos pueden clasificarse según los microorganismos contra los que actúan. Por ejemplo, se utilizan antibacterianos contra bacterias; se utilizan antifúngicos contra hongos y se utilizan antivíricos contra virus.

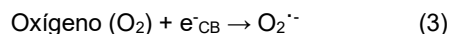
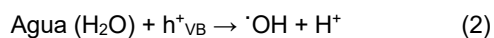
Dichas superficies resultan deseables para evitar la propagación de infecciones y, por lo tanto, resultan deseables en contextos sanitarios, tales como hospitales, hospitales de cuidados paliativos, residencias de ancianos y clínicas, por ejemplo. Sin embargo, resultan igualmente deseables en otros contextos, entre ellos el hogar, la comunidad, el transporte, el entorno de oficina u otras zonas públicas y privadas.

Aunque un material puede ser o no inherentemente antimicrobiano, la presente solicitud se refiere de manera general a superficies que no presentan propiedades antimicrobianas inherentes o suficientes y requieren un tratamiento de superficie o revestimiento para convertirse en antimicrobianas.

Un campo en el que se ha centrado la investigación son las propiedades antimicrobianas del cobre y sus aleaciones (latones, bronce, cuproníquel, cobre-níquel-cinc, y otros). Estos materiales antimicrobianos poseen propiedades intrínsecas que pueden destruir un amplio abanico de microorganismos. Como resultado, las superficies de cobre y aleación de cobre son un medio eficaz para evitar el crecimiento de las bacterias. La plata y el cinc asimismo son conocidos para la utilización en el campo de los agentes antimicrobianos.

Un enfoque alternativo es el de los pigmentos fotocatalíticamente activos, tales como el dióxido de titanio (TiO₂) o el óxido de cinc (ZnO), los cuales han sido utilizados sobre sustratos de vidrio, cerámica y acero con fines de autolimpieza y antimicrobianos. La expresión "pigmento fotocatalíticamente activo" se refiere a que el pigmento utiliza la potencia de la luz visible y ultravioleta para generar agentes oxidantes sobre las superficies tratadas que destruyen microorganismos tales como bacterias, hongos y virus sobre las superficies.

Por ejemplo, el TiO₂ reacciona con la luz de longitud de onda apropiada, resultando en la activación del TiO₂, y crea varias especies de oxígeno reactivo (EOR), tales como radicales hidroxilo y aniones superóxido, después de reaccionar con el oxígeno atmosférico y el agua. Esto puede explicarse mediante las ecuaciones siguientes:



El radical hidroxilo como EOR es responsable principalmente de la acción antimicrobiana, aunque asimismo se ha informado de otros EOR que participan en el proceso, tales como el oxígeno singulete, el peróxido de hidrógeno y el radical superóxido.

Se ha utilizado titania como revestimiento antimicrobiano, autolimpiante o descontaminante sobre azulejos, baldosas para pavimentar, desodorizantes, ventanas autolimpiantes y muchos otros. Dicho enfoque se describe en el documento n° WO2010/064225-A1, en el que se proporciona un procedimiento para sintetizar un fotocatalizador de dióxido de titanio no dopado en fase anatasa estable a alta temperatura activo bajo luz visible, que comprende la etapa de hacer reaccionar dióxido de titanio hidratado con peróxido de hidrógeno en una solución acuosa para formar un sol.

Sin embargo, el procesamiento descrito en el documento n° WO2010/064225-A1 es laborioso ya que implica múltiples etapas de procesamiento. El sol asimismo es inestable y se basa en solvente.

Además, el revestimiento en el documento n° WO2010/064225-A1 resulta más adecuado para la utilización con sustratos que presentan una elevada estabilidad térmica, tal como baldosas cerámicas o tejas, las cuales se procesan a más de 1000°C. El vidrio se reblandece y pierde sus propiedades morfológicas a una temperatura típicamente de sólo más de 700°C, según el tipo de vidrio.

El documento nº US8551909B describe un método de producción de un fotocatalizador que comprende un dióxido de titanio mesoporoso activable por luz visible. El procedimiento mezcla isopropóxido de titanio con agua en ebullición y la solución resultante con dióxido de titanio hidratado precipitado a continuación se somete a microondas, se filtra y se seca, produciendo unos polvos blancos. Estos polvos pueden utilizarse como aditivo para un revestimiento antimicrobiano no transparente.

Además, muchos revestimientos antimicrobianos que se encuentran disponibles actualmente requieren luz UV para la activación. La luz UV puede no encontrarse fácilmente disponible en muchos medios interiores, donde existe una necesidad de revestimientos antimicrobianos, por ejemplo en hospitales, clínicas, oficinas, transporte público u otras zonas comunitarias.

A pesar de los desarrollos en el campo de los revestimientos antimicrobianos, sigue existiendo una necesidad de revestimientos antimicrobianos mejorados y procedimientos para la preparación y depósito de dichos revestimientos.

Sumario

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, en un aspecto, la presente enseñanza proporciona un procedimiento para la preparación de una solución de revestimiento antimicrobiano, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

- (i) mezclar un agente quelante con alcóxido de titanio y ácido fluoroacético, y
- (ii) añadir una solución acuosa a la mezcla de la etapa (i).

Debe apreciarse que, en la forma de realización preferida, la solución acuosa comprende únicamente agua como el solvente. Sin embargo, en una forma de realización alternativa, la solución acuosa puede comprender además solventes orgánicos, tales como alcoholes, incluyendo, aunque sin limitación, etanol, metanol o isopropanol, en una cantidad de hasta 80 agua: 20 solvente orgánico. Sin embargo, dicha inclusión de un solvente orgánico incrementaría el coste y la 'huella de carbono' sería más elevada que en formas de realización en las que la solución acuosa se basa por completo en agua como el solvente.

Una ventaja del procedimiento según la presente enseñanza es que permite aplicar un revestimiento homogéneo delgado en un sustrato (en el presente contexto, el término "delgado" significa que una sola capa presenta aproximadamente 80 nm a 200 nm de grosor) y todavía proporcionar una acción antimicrobiana eficaz, siendo el producto final transparente para el usuario.

La adición de una solución acuosa es aparentemente contraria a la lógica ya que normalmente la adición de agua causaría la precipitación del titanio. Sin embargo, se ha descubierto que, mediante la utilización de una proporción elevada de la solución acuosa respecto a los demás componentes, se evita la precipitación. La expresión "proporción elevada" significa más de 50 veces en moles (por ejemplo, por cada 1 mol de precursor de titanio, se requieren 50 o más veces más moles de solución acuosa). Idealmente, se utilizan 90 a 200 veces más en moles para garantizar la disolución total. (Cualquier proporción de solvente inferior a 50 veces en moles no conseguiría los resultados ventajosos de la presente invención).

En la presente memoria, % en peso (% p) debe interpretarse como referido a % en peso respecto al peso de la composición total.

El agente quelante puede ser un ácido carboxílico.

El ácido carboxílico puede seleccionarse de entre el grupo que consiste en ácido fórmico, ácido propiónico, ácido butanoico y ácido acético.

Preferentemente, el ácido carboxílico es ácido acético. La forma preferida de ácido acético es ácido acético glacial. En el caso de que el ácido acético se seleccione como el agente quelante, la forma preferida es ácido acético glacial, para evitar la reacción entre el agua y el alcóxido de titanio antes de la etapa de adición de la solución acuosa.

La cantidad de ácido acético glacial utilizada puede encontrarse comprendida en el intervalo de 1% a 40% p, preferentemente en el intervalo de 1% a 20%, y todavía más preferentemente, en el intervalo de 2% a 10% p, y siendo opcional el intervalo de 12% a 18% p.

El alcóxido de titanio puede seleccionarse de entre el grupo que consiste en isopropóxido de titanio, etóxido de titanio, metóxido de titanio y butóxido de titanio.

El alcóxido de titanio preferido es isopropóxido de titanio, ya que se ha demostrado claramente que su rendimiento proporciona una solución de revestimiento eficaz.

La cantidad de isopropóxido de titanio utilizada puede encontrarse comprendida en el intervalo de 4% a 15% p, preferentemente de 6% a 12% p.

5 El ácido fluoroacético puede ser uno de ácido monofluoroacético, ácido difluoroacético o ácido trifluoroacético. Preferentemente, el ácido fluoroacético es ácido trifluoroacético. En el caso de que se utilice ácido monofluoroacético o ácido difluoroacético, la cantidad utilizada puede modificarse respecto a la cantidad de ácido trifluoroacético, de manera que la cantidad de flúor presente se mantenga de manera consistente.

10 La cantidad de ácido trifluoroacético utilizada puede encontrarse comprendida en el intervalo de 0.1% a 20% p, preferentemente en el intervalo de 0.1% a 10% p y todavía más preferentemente de 2% a 8% p.

El procedimiento según la presente enseñanza puede comprender la etapa de adición de un precursor de metal. Puede añadirse un precursor de metal para mejorar o alterar la acción antimicrobiana.

15 El precursor de metal puede ser uno de cobre, plata o cinc.

El precursor de metal puede ser un sulfato o nitrato del metal. El cobre y la plata actúan como donantes de electrones directamente a la banda de conducción del TiO_2 . El cinc puede formar una heterounión para reducir la recombinación de orificios de electrones.

En el caso de que el metal comprenda cobre, el precursor de cobre puede seleccionarse de entre, aunque sin limitación, el grupo que consiste en nitrato de cobre, pentahemihidrato de nitrato de cobre, cloruro de cobre, acetato de cobre y sulfato de cobre.

25 En un aspecto preferido de la presente enseñanza, el precursor de metal es pentahemihidrato de nitrato de cobre (II).

La cantidad de pentahemihidrato de nitrato de cobre (II) utilizada puede encontrarse comprendida en el intervalo de 0.03% a 3% p, preferentemente en el intervalo de 0.3% a 3% p y todavía más preferentemente en el intervalo de 0.1% a 2.8% p; idealmente, en el intervalo de 0.5% a 2.8% p.

30 El pentahemihidrato de nitrato de cobre (II) puede disolverse en la solución acuosa antes de la etapa de adición de la solución acuosa a la mezcla de la etapa (i).

35 La cantidad de agua utilizada puede encontrarse comprendida en el intervalo de 30% a 99.5% p, preferentemente de 40% a 99% p, y todavía más preferentemente de 50% a 95% p. (El % de agua respecto al peso de la composición total).

40 El procedimiento puede llevarse a cabo a una temperatura de entre 15°C y 25°C.

En un aspecto, la presente enseñanza proporciona un procedimiento para preparar unos polvos antimicrobianos, comprendiendo el procedimiento la etapa inicial de preparar una solución según el procedimiento descrito en la presente memoria, seguido de recocido de la solución a una temperatura de entre 350°C y 1350°C.

45 En un aspecto adicional, se proporciona un método de preparación de un revestimiento antimicrobiano, comprendiendo el método la etapa de mezcla de unos polvos antimicrobianos según se han preparado mediante el procedimiento descrito en la presente memoria, con una composición de revestimiento.

50 Preferentemente, la composición de revestimiento comprende una solución acuosa y el método comprende la etapa de fluorar la solución con un agente fluorante. El agente fluorante puede ser uno de ácido trifluoroacético y fluoruro sódico.

55 Se obtiene una composición de revestimiento antimicrobiano activada con luz visible mediante el método descrito en la presente memoria. El revestimiento descrito en la presente memoria puede utilizarse bajo condiciones de iluminación interior. La composición de revestimiento antimicrobiano presenta una actividad antimicrobiana bajo luz visible y bajo luz reducida.

60 Las composiciones antimicrobianas descritas en la presente memoria son estables a temperaturas elevadas. Convenientemente, la composición de revestimiento antimicrobiano descrita en la presente memoria es estable a temperaturas de hasta 1350°C.

Se proporciona un método de revestimiento de un sustrato, comprendiendo el método las etapas de:

65 (i) depositar una solución de revestimiento antimicrobiano preparada según el procedimiento descrito en la presente memoria o una composición de revestimiento antimicrobiano descrita en la presente memoria, sobre un sustrato,

(ii) secar dicho revestimiento, y

(iii) exponer el sustrato recubierto a una temperatura superior a 300°C durante un periodo de tiempo en el intervalo de 20 minutos a 3 horas.

El sustrato recubierto puede exponerse a una temperatura en el intervalo de 300°C a 1350°C, en el que el sustrato es vidrio o material compuesto comparable, la temperatura se encuentra preferentemente comprendida en el intervalo de 350°C a 600°C, todavía más preferentemente de 450°C a 550°C. En una forma de realización preferida, el sustrato recubierto se expone a una temperatura de 500°C.

En el caso de que el sustrato sea un material cerámico, la tercera etapa (iii) puede ser un procedimiento de cocción. La temperatura puede ser de 500°C a 700°C en una segunda etapa de cocción o la temperatura puede ser de 1100°C a 1350°C en un procedimiento de cocción que presenta una única combustión.

Convenientemente, la composición según la presente enseñanza puede aplicarse en forma líquida a un sustrato para proporcionar un revestimiento.

El revestimiento líquido puede depositarse mediante cualquier método adecuado. Entre los métodos adecuados puede incluirse, aunque sin limitación, pulverización, inmersión, con rodillo, cepillado, revestimiento electrostático y por centrifugación.

La presente enseñanza proporciona una composición de revestimiento antimicrobiano que comprende un sol transparente de acetato de titanilo dopada con flúor y cobre hidrolizada.

La presente solicitud proporciona además un revestimiento antimicrobiano que comprende un revestimiento de titanía dopada con flúor y cobre transparente.

Convenientemente, la presente solicitud proporciona una composición de revestimiento antimicrobiano que comprende acetato de titanilo dopado con flúor. Ventajosamente, lo anterior puede encontrarse en forma de un gel que puede envasarse y enviarse a las localizaciones en donde debe aplicarse la composición de revestimiento. La ventaja es que la composición de revestimiento puede fabricarse y envasarse en cantidades relativamente grandes que reducen los costes de envasado y transporte. Una ventaja adicional es que la vida útil se alarga eficazmente en por lo menos varios meses. En la localización del procedimiento de revestimiento puede añadirse agua según resulte necesario. Simultáneamente puede añadirse un precursor de metal, tal como, por ejemplo, cobre. Una vez se ha añadido agua, el acetato de titanilo dopado con flúor se hidroliza.

La presente enseñanza proporciona adicionalmente un kit que comprende (i) una composición de revestimiento antimicrobiano que comprende acetato de titanilo dopado con flúor y (ii) pentahemihidrato de nitrato de cobre (II).

En un aspecto adicional, la presente enseñanza proporciona un sustrato recubierto que comprende un revestimiento antimicrobiano preparado mediante el procedimiento descrito en la presente memoria o una composición de revestimiento antimicrobiano descrita en la presente memoria.

El sustrato puede seleccionarse de entre el grupo que consiste en vidrio y materiales compuestos relacionados, cerámica, plástico, cemento y arcilla. En el caso de que el sustrato sea vidrio, el vidrio puede ser, por ejemplo, un vidrio químicamente fortalecido o vidrio templado. En aplicaciones específicas, el sustrato puede ser un ladrillo de arcilla, una baldosa cerámica o un elemento de equipamiento sanitario.

Breve descripción de los dibujos

A continuación se describe la presente solicitud en referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

la figura 1 es un esquema que representa las etapas intermedias en un procedimiento para formar un revestimiento según un aspecto de la presente invención, y

la figura 2 es un diagrama de flujo que proporciona detalles sobre las etapas del procedimiento explicado en la figura 1.

Descripción detallada

La presente solicitud proporciona una tecnología de procesamiento industrialmente viable basada en agua y medioambientalmente benigna para la producción de soluciones de revestimiento antimicrobiano.

La solución de revestimiento antimicrobiano descrita en la presente memoria es respetuosa con el medio ambiente, lo que resulta altamente deseable. La solución utilizada era de base acuosa. Una ventaja del sol de base acuosa

según la presente enseñanza es que resulta fácil de pulverizar y es medioambientalmente benigna, ya que contiene pocos o ningún compuesto orgánico volátil. Una ventaja adicional de la composición de base acuosa es que puede aplicarse fácilmente como capa superior en una superficie.

- 5 La composición indicada en la presente memoria proporciona una acción antimicrobiana inducida por luz visible. Puede considerarse que es un agente antimicrobiano eficaz contra un abanico de patógenos, incluyendo bacterias Gram-positivas, bacterias Gram-negativas, virus y hongos, por ejemplo.

- 10 El procedimiento descrito en la presente memoria permite la producción de un revestimiento antimicrobiano inmovilizado sobre un sustrato. Una ventaja adicional es que el revestimiento es eficazmente transparente sobre vidrio. El sol indicado en la presente memoria puede aplicarse en superficies mediante procedimientos de pulverización convencional, pulverización mecánica automatizada, aplicación con cepillo o inmersión. Una vez aplicado, el sol puede secarse y después calentarse para fundirse con el material de vidrio, cerámica u otro sustrato de la superficie subyacente, formando un revestimiento.

- 15 El revestimiento proporciona un revestimiento antimicrobiano fotocatalítico.

- 20 La expresión "revestimiento antimicrobiano fotocatalíticamente activo" se refiere a que el revestimiento utiliza la potencia de la luz para generar agentes oxidantes sobre una superficie que destruye microorganismos, tales como bacterias, hongos y virus sobre la superficie. La luz requerida es luz interior natural (incluyendo fuentes fluorescentes, LED e incandescentes) o luz solar.

- 25 La expresión "revestimiento antimicrobiano" tal como se utiliza en la presente memoria se refiere a un revestimiento que elimina o inhibe el crecimiento de microorganismos, incluyendo bacterias, hongos y virus, por ejemplo.

- La selección de los diversos constituyentes del sol según la presente enseñanza resulta importante para garantizar que el sol resulta eficaz y utilizable en un contexto industrial.

- 30 El revestimiento antimicrobiano según la presente enseñanza comprende varios componentes diferentes, incluyendo un precursor para formar un revestimiento de dióxido de titanio al aplicarlo en una superficie. El precursor es alcóxido de titanio, convenientemente isopropóxido de titanio. Puede incluirse un aditivo en la formulación, para asistir a la funcionalidad antibacteriana resultante del dióxido de titanio en presencia de luz visible. Para estabilizar el sol y garantizar una vida útil adecuada, puede incluirse un volumen optimizado de ácido acético glacial.

- 35 En el caso de que se añadan dopantes a la formulación, por ejemplo, Cu, el revestimiento demuestra además actividad antimicrobiana bajo condiciones de luz reducida u oscuridad. Por ejemplo, puede añadirse un precursor de cobre para mejorar la actividad antimicrobiana de la composición de revestimiento. Se sugiere que el cobre mejora la fotocatalisis al suministrar electrones al TiO_2 y asimismo mediante la acción de los iones de cobre. En la oscuridad, se cree que la acción antibacteriana aparece principalmente por la acción de los iones de cobre. Entre los ejemplos de precursores de cobre se incluyen pentahemihidrato de nitrato de cobre, acetato de cobre y sulfato de cobre. El pentahemihidrato de nitrato de cobre resulta ventajoso en que proporciona los mejores resultados de estabilidad y eficacia y era el de mejor solubilidad.

- 45 A continuación se describe la invención con mayor detalle haciendo referencia al ejemplo siguiente, en el que se describe una formulación ejemplificativa y un método de preparación de la misma. En el contexto de la descripción posterior, VLA puro se refiere a una formulación que no incluye un precursor de cobre y VLA dopado se refiere a una formulación que incluye un precursor de cobre.

- 50 La formulación ejemplificativa para producir VLA dopado comprende isopropóxido de titanio, ácido trifluoroacético, ácido acético glacial, pentahemihidrato de nitrato de cobre y agua.

Ejemplo

- 55 Materiales

- 60 Isopropóxido de titanio (TIPP) ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Ti}$) (grado: 97%; suministrado por Sigma Aldrich con el n° CAS: 546-68-9 (n° de cat. del proveedor: 205273-2L); ácido trifluoroacético (TFA) ($\text{C}_2\text{HF}_3\text{O}_2$) (grado: 99%, suministrado por Sigma Aldrich con el n° CAS: 76-05-1 (n° de cat. del proveedor: T6508-1L); ácido acético glacial (ACS $\geq 99.7\%$; suministrado por Sigma Aldrich con el n° CAS: 64-19-7, n° de cat. del proveedor: 320099-2.5L); agua desionizada;

y, en caso de utilizarse, pentahemihidrato de nitrato de cobre (II) (grado Puriss ACS; n° CAS: 10031-43-3 disponible de Riede-de Haën, Alemania, con el n° de cat. del proveedor: 31288).

- 65 A continuación se proporcionan ejemplos de intervalos de cada componente que pueden utilizarse para preparar una solución de VLA pura y una solución de VLA dopada.

Porcentajes en peso

Ejemplo de VLA puro

Agua desionizada= (intervalo: 40% a 99%, preferentemente 50% a 95%)
 Isopropóxido de titanio= (intervalo: 4% a 15%)
 Ácido trifluoroacético= (intervalo: 1% a 10%)
 Ácido acético glacial= (intervalo: 10% a 20%)

Ejemplo de VLA dopado

Agua desionizada = (intervalo: 50% a 95%)
 Isopropóxido de titanio= (intervalo: 4% a 15%)
 Ácido trifluoroacético= (intervalo: 0.1% a 10%)
 Ácido acético glacial= (intervalo: 10% a 40%)
 Pentahemihidrato de nitrato de cobre (II)= (intervalo: 0.3% a 3%)

La tabla a continuación proporciona los materiales y cantidades de cada uno utilizados para la formulación en el presente ejemplo de VLA dopado.

Tabla 1

Nombre	Grado	Cantidad	% p
Isopropóxido de titanio (TIPP)(C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti)	97%	12.5 ml	6.5 %
Ácido trifluoroacético (TFA) (C ₂ HF ₃ O ₂)	99%	4 ml	2.08 %
ácido acético glacial	ACS ≥ 99.7%	24 ml	12.50 %
Agua desionizada	N/A	150 ml	78.16%
Pentahemihidrato de nitrato de cobre (II)	Puriss ACS	1.393 g	0.72 %

Método 1 - VLA puro

Todos los equipos de vidrio requerido para el procedimiento (por ejemplo, vasos y probetas) se lavaron y se secaron.

Con el fin de preparar la formulación, se añadió ácido acético glacial (24 ml, ácido acético glacial) a un vaso de precipitados de vidrio, bajo agitación continua a temperatura ambiente. A continuación, se añadió lentamente isopropóxido de titanio (12.5 ml) gota a gota y la mezcla se dejó bajo agitación durante un periodo de 30 minutos. A continuación, el ácido trifluoroacético (4 ml) se añadió gota a gota y la solución se dejó bajo agitación durante 10 minutos. La etapa final fue la adición de agua (150 ml), que se añadió gota a gota y se agitó durante 30 minutos adicionales durante una hora.

Método 2: revestimiento de VLA dopado

Todos los equipos de vidrio requeridos para el procedimiento (por ejemplo, vasos de precipitados y probetas) se lavaron y se secaron.

Con el fin de preparar la formulación, se añadió ácido acético glacial (24 ml, ácido acético glacial) a un vaso de precipitados de vidrio, bajo agitación continua a temperatura ambiente. A continuación, se añadió lentamente isopropóxido de titanio (12.5 ml) gota a gota y la mezcla se dejó bajo agitación durante un periodo de 30 minutos. A continuación, el ácido trifluoroacético (4 ml) se añadió gota a gota y la solución se dejó bajo agitación durante 10 minutos.

Simultáneamente, se añadió precursor de cobre, pentahemihidrato de nitrato de cobre (II) (1.393 g) a agua (150 ml), se disolvió por completo y después se añadió lentamente a la solución previamente preparada. En esta etapa se obtuvo una solución azul transparente que se dejó mezclar durante 30 minutos adicionales. Con el fin de eliminar cualesquiera aglomerados remanentes, la formulación obtenida se filtró utilizando un filtro de jeringa de 0.22 µm y se almacenó en la nevera antes de utilizar para el revestimiento de un sustrato.

El experto en la materia apreciará que el método según un aspecto de la presente enseñanza se ha expuesto haciendo referencia a experimentos realizados en un laboratorio, pero que el procedimiento descrito puede escalarse fácilmente para la producción industrial. Para la producción del revestimiento según la presente enseñanza a una escala industrial, pueden utilizarse los mismos porcentajes de componentes para llevar la formulación a 100 l o más, dependiendo de los equipos disponibles. El procedimiento se lleva a cabo convenientemente en un medio sustancialmente seco, es decir, uno en que haya poco o ningún exceso de

humedad. El procedimiento se lleva a cabo convenientemente a temperatura ambiente y con agitación adecuada. Una de las partes más importantes del procedimiento es garantizar que el precipitado de aglomerado de acetato de titanilo se disuelva por completo. Esta etapa puede requerir más de 30 minutos para completarse y puede requerir agitación/mezcla vigorosa.

El procedimiento 1, 20 descrito en la presente memoria que se ilustra en referencia a las figuras 1 y 2 comprende convenientemente etapas de procesamiento simples e industrialmente viables. En referencia al ejemplo anterior, el método según un aspecto de la presente enseñanza se inicia con una cantidad de ácido acético en la etapa 22 que se introduce en un recipiente de mezcla. El recipiente de mezcla puede ser cualquier recipiente adecuado. Por ejemplo, en un contexto de laboratorio, puede utilizarse un vaso de precipitados de vidrio seco y limpio. El ácido acético es preferentemente ácido acético glacial. La utilización de ácido acético de base al agua normal no resulta deseable, ya que la formulación puede precipitar. La cantidad de ácido acético glacial utilizada en la configuración de laboratorio es teóricamente de 24 ml, pero puede encontrarse comprendida en el intervalo de 20 a 40 ml (10% a 20%).

En una etapa siguiente, se añade lentamente isopropóxido de titanio 2 en la etapa 24. La cantidad de isopropóxido de titanio utilizada convenientemente se encuentra comprendida entre 10 y 20 ml. La cantidad utilizada en el ejemplo anterior era de 12.5 ml. La mezcla se agitó en la etapa 26 durante un tiempo adecuado para garantizar una mezcla adecuada. La mezcla puede agitarse durante un periodo de tiempo de 5 a 120 minutos. En la configuración de laboratorio, 30 minutos eran suficientes para garantizar una mezcla adecuada. Lo anterior resultó en acetato de titanilo 4.

Después de dicha etapa, se añadió lentamente ácido trifluoroacético en la etapa 28. La cantidad de ácido trifluoroacético (TFA) ($C_2HF_3O_2$) utilizada en el ejemplo era de 4 ml. El ácido trifluoroacético puede utilizarse en una cantidad comprendida en el intervalo de 2 a 20 ml (1% a 10%). Lo anterior resultó en acetato de titanilo dopado con F 6.

Se utilizó ácido trifluoroacético como un precursor dopante de F compatible en el sistema. Se añadió F para reducir la brecha energética de la titania para inducir actividad de luz visible. El TiO_2 presenta una brecha energética de 3.2 eV y muestra una actividad antibacteriana relativamente elevada bajo luz ultravioleta (UV) (longitud de onda <390 nm), pero la introducción de luz UV no resulta práctica en hospitales y zonas públicas. En el caso de que se reduzca la brecha energética, la titania puede activarse mediante la utilización de luz visible. Por lo tanto, la introducción de flúor como dopante reduce la brecha energética de la titania. Lo anterior permite que la formulación según la presente enseñanza se active con luz visible, ya que el fotocatalizador resultará actividad en luz visible.

Tras la adición de ácido trifluoroacético, la solución resultante se dejó que se homogeneizase 30. En la configuración de laboratorio, 10 minutos resultaron suficientes para este fin.

Tal como se ha expuesto anteriormente, en una etapa separada, se añadió el componente de cobre 34, convenientemente pentahemihidrato de nitrato de cobre (II), a una cantidad de agua 32. La cantidad de pentahemihidrato de nitrato de cobre (II) utilizada puede encontrarse comprendida en el intervalo de 0.65 a 4.5 g (0.3% a 3%). La cantidad de agua desionizada utilizada en el procedimiento descrito en la presente memoria puede encontrarse comprendida en el intervalo de 75 a 1000 ml (60% a 90%). En el ejemplo anterior, el componente de cobre se añade convenientemente en una cantidad de 1.393 g a 150 ml de agua (preferentemente desionizada).

Se mezclaron los componentes de agua y cobre para garantizar que el componente de cobre se disolvía por completo. A continuación, la mezcla se añadió lentamente en la etapa 36 a la solución previamente preparada que se había dejado homogeneizar. En esta etapa, se obtuvo una solución azul transparente que se dejó mezclar durante 30 minutos adicionales. Lo anterior resultó en la formación de un sol transparente de acetato de titanilo dopado con F y Cu hidrolizado 8.

Para mejorar la eficacia del sol, se llevó a cabo una etapa de filtración para eliminar cualesquiera aglomerados remanentes. En la configuración de laboratorio, la formulación se filtró utilizando un filtro de jeringa de 0.22 μm .

Antes de depositar un revestimiento según la presente enseñanza sobre un sustrato, el sustrato debía limpiarse para eliminar cualesquiera impurezas. Por ejemplo, el sustrato puede limpiarse utilizando jabón y agua caliente para eliminar cualquier suciedad.

Los sustratos pueden pretratarse antes del revestimiento. Por ejemplo, el sustrato puede someterse a limpieza por medios mecánicos o con surfactantes, o alcoholes o limpiadores orgánicos o inorgánicos o decapado con plasma, etc. Entre los ejemplos puede incluirse el decapado con piraña (una mezcla de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) utilizado para limpiar los residuos orgánicos de los sustratos de vidrio).

Para tratar una superficie o sustrato, el sol preparado de acuerdo con el procedimiento de la presente enseñanza puede aplicarse en una superficie utilizando cualquier técnica de deposición adecuada, que puede incluir la pulverización, el revestimiento por inmersión, rodillos, cepillado o pulverización electrostática, por ejemplo. Entre

las técnicas de pulverización ejemplificativas se incluyen la HVLP (alta velocidad y baja presión) y cualquier pulverización convencional que utilice aire comprimido.

Una vez se ha aplicado el sol en una superficie, se deja secar. Aunque el secado puede acelerarse utilizando técnicas convencionales (tales como un horno, calefactores de IR, calefactores por convección, por ejemplo), la superficie generalmente está seca en un par de horas. Por ejemplo, la superficie recubierta puede estar seca en un periodo de 2 a 24 horas, preferentemente en 12 a 18 horas.

Aunque el revestimiento puede resultar eficaz en este estado seco, su adherencia a la superficie es limitada y el rendimiento antimicrobiano puede mejorarse utilizando una etapa adicional. Esta etapa adicional expone el revestimiento y la superficie a una temperatura elevada durante un periodo de tiempo que permite que el revestimiento se fusione con la capa superficial de la superficie. La fase anatasa de TiO_2 se forma durante esta etapa del procedimiento. El revestimiento y el sustrato se exponen a la temperatura elevada durante un periodo de tiempo comprendido en el intervalo de 10 minutos a 3 horas, preferentemente de hasta 2 horas. Después de esta etapa, se ha formado sobre la superficie un revestimiento de titania dopado con F y Cu transparente 10.

La temperatura elevada es convenientemente superior a 350°C para garantizar que se produce la cristalización del TiO_2 . Simultáneamente, se impone un límite superior de temperatura a la superficie bajo tratamiento. De esta manera, por ejemplo en el caso de una superficie de vidrio, se impone un límite de temperatura práctico de 600°C para evitar daños al vidrio. Sin embargo, se apreciará que, en el caso de determinados tipos de vidrio de temperaturas más elevadas, por ejemplo en el caso del vidrio templado, pueden utilizarse temperaturas superiores a 800°C .

En el caso de una superficie de vidrio, el intervalo de temperaturas preferido es de 350°C a 600°C . Una temperatura particularmente conveniente es de 500°C . El sustrato de vidrio se reblandece a aproximadamente 450°C y el TiO_2 puede fusionarse en la superficie del mismo.

Se apreciará que el periodo de tiempo requerido para garantizar una adecuada cristalización del TiO_2 y la fusión con la capa superficial del vidrio variará con la temperatura seleccionada. Se requerirán periodos de tiempo más largos a temperaturas más bajas y se requerirán periodos de tiempo más cortos a temperaturas más elevadas. Un periodo de tiempo adecuado en el caso de que la temperatura sea de 500°C se encontrará comprendido en el intervalo de 1 a 2 horas. El vidrio se reblandecerá y perderá sus propiedades morfológicas a aproximadamente 650°C a 700°C y resulta importante una vía de procesamiento que sirva en un intervalo de temperaturas de 400°C a 650°C . Un intervalo de temperaturas óptimo de 450°C a 550°C resulta importante para adherir los revestimientos como parte inmovilizada sobre la superficie del vidrio (en virtud de la fusión superficial de tanto el nanomaterial de titania como el vidrio).

En un aspecto preferido de la presente enseñanza, puede llevarse a cabo el recocido a 500°C durante 1 hora. El propósito de utilizar un óptimo de 500°C es formar una película delgada de titania dopada sobre la superficie del vidrio (tal como se ha mencionado anteriormente en la presente memoria, el término "delgada" se refiere a un grosor de aprox. 80 nm a 200 nm para una única capa). La fusión de la titania permite que el vidrio forme un revestimiento inmovilizado.

En el caso de la aplicación en baldosas cerámicas o equipamiento sanitario, la temperatura de aplicación puede ser superior, por ejemplo 700°C , como parte de la segunda cocción o 1200°C para una baldosa no sinterizada. La temperatura y tiempo dependen del perfil de calentamiento de la empresa y no son estándares. Asimismo resulta posible y puede resultar deseable aplicar el revestimiento a 500°C en las baldosas cerámicas. Lo anterior resulta aplicable a las baldosas cerámicas, en las que habitualmente se realizan dos cocciones. La primera cocción es para la sinterización a aproximadamente 1200°C , para conseguir suficiente densidad y resistencia (en el caso de que no se requiera trabajo artístico/pintura sobre la baldosa cerámica. La temperatura de la segunda cocción típicamente se encuentra comprendida entre 300°C y 700°C).

Se ha utilizado la espectroscopía de Raman para confirmar que, aunque la fase anatasa de TiO_2 se encuentra claramente presente (aprox. 100%), al llevar a cabo el tratamiento térmico a 700°C (100%), asimismo sigue presente a temperaturas más elevadas, superiores a 1100°C , aunque domina la fase rutilo.

La solución antimicrobiana indicada en la presente memoria puede secarse para formar unos polvos. A continuación, los polvos resultantes pueden añadirse, dispersarse o suspenderse en otro sol-gel o materiales relacionados y pueden utilizarse como una formulación de revestimiento.

La solución asimismo puede secarse formando un gel y redisolverse o redispersarse utilizando un ácido o solventes y aplicarse mediante una diversidad de métodos.

Alternativamente, la solución puede recocerse en unos polvos a una temperatura superior a 350°C , aunque inferior a 1350°C durante un periodo de tiempo. A mayor temperatura, se requiere un menor tiempo de horno. A título de ejemplo, a 500°C , los polvos pueden recocerse durante menos de 1 hora, mientras que a 1350°C , los polvos pueden recocerse durante menos de 30 minutos, por ejemplo durante 20 minutos.

A continuación, los polvos resultantes pueden depositarse directamente sobre un sustrato, por ejemplo mediante deposición, o añadirse como aditivo a un revestimiento. Dicho revestimiento puede ser, por ejemplo, un revestimiento a base de epoxi o silano o un revestimiento de base acuosa.

En el caso de que el sustrato no pueda calentarse a temperatura elevada, puede utilizarse la solución fotocatalítica recocida en unos polvos que después se añaden en un revestimiento (por ejemplo, pintura, sol-gel) como parte de un dopante.

Se ha encontrado que, a fin de resultar eficaz dentro de una solución de base acuosa, puede resultar necesario fluorar la solución. Se cree que lo anterior resulta necesario para incrementar la concentración de nanopartículas de TiO_2 sobre la superficie al secarse el revestimiento. Algunos experimentos han demostrado que, en caso de que se añadan unos polvos de TiO_2 a un revestimiento de sol-gel, sin fluorar, se detecta una cantidad mínima de TiO_2 mediante espectroscopía de Raman. En contraste, con la fluoración, TiO_2 es claramente detectable mediante espectroscopía de Raman. Son agentes de fluoración adecuados, por ejemplo, ácido trifluoroacético y fluoruro sódico.

Aunque el procedimiento descrito en la presente memoria se describe con respecto a la preparación de un revestimiento antimicrobiano activado por luz visible y el depósito del mismo sobre un sustrato de vidrio, el experto en la materia apreciará que el procedimiento puede adaptarse para la utilización con sustratos que requieran un procesamiento a temperatura elevada, por ejemplo para el procesamiento a una temperatura igual o superior a 1350°C .

El sol indicado en la presente memoria es relativamente estable. Presenta una vida útil superior a un mes al almacenarse bajo condiciones apropiadas. Por ejemplo, presenta una vida útil de por lo menos una semana al almacenarse a 18°C y de por lo menos tres meses al almacenarse a 5°C . Dicha estabilidad resulta altamente deseable y hace que la solución de revestimiento antimicrobiano resulte adecuada para la aplicación industrial.

El procedimiento según un aspecto de la presente enseñanza permite la preparación de un revestimiento antimicrobiano activado por luz visible transparente. El grado de transparencia del revestimiento puede mejorarse modificando la concentración de los componentes de la solución.

Tal como se ha expuesto anteriormente, resultan deseables revestimientos más delgados sobre el vidrio a fin de evitar efectos visibles. De acuerdo con lo anteriormente expuesto, la utilización de un precursor de metal, por ejemplo, cobre, puede reducir el grosor de revestimiento requerido, garantizando simultáneamente que sigue siendo eficaz, resultando de esta manera en un revestimiento transparente eficaz.

Además, debido a que el revestimiento se prepara utilizando un exceso de agua, se obtiene una capa delgada de revestimiento. Para revestimientos sobre sustratos transparentes, las ventajas son que no existe ningún efecto de irisación/brillo visible o formación de polvos presentes en el revestimiento.

La actividad antimicrobiana de los sustratos de vidrio recubiertos con la composición de revestimiento (dopada) activada con luz visible según la presente enseñanza se sometió a ensayo tal como se indica a continuación, en el ejemplo 2.

Ejemplo 2 - Ensayos antimicrobianos de muestras de vidrio

El tiempo de exposición de la muestra fue de 24 horas, siendo las condiciones de iluminación:

1. Ausencia de luz

2. Luz T5 1000 Luz (caja de luz) en un entorno húmedo (papel de filtro húmedo en una placa de Petri).

- Organismo sometido a ensayo: *Staphylococcus aureus* ATCC 6538

- El procedimiento seguido se basó en la norma ISO 27447:2009, modificado para la activación con luz visible.

Brevemente, se lavó un cultivo de durante la noche de *S. aureus* con solución salina tamponada con fosfato (PBS) dos veces. Para el análisis, cada muestra se colocó asépticamente en una placa Petri estéril que contenía papel de filtro húmedo y se inoculó con la suspensión bacteriana que contenía aproximadamente 1×10^6 unidades formadoras de colonia (UFC)/muestra. Las muestras preparadas se dividieron en dos grupos (muestra de ensayo (es decir, con revestimiento) y control (sin revestimiento)). Una de las muestras de control se sometió a ensayo inmediatamente para el recuento de bacterias viables utilizando el método de vertido en placa por triplicado. Se prepararon diluciones hasta 10^{-5} y se incubaron aeróbicamente a 37°C durante la noche, seguido de la realización del recuento de colonias. Los resultados se proporcionan en la tabla 2, a continuación.

El resto de las muestras preparadas se dividió entre una cámara hermética a la luz y la exposición a iluminación T5 (1000 lux) durante 24 horas a temperatura ambiente.

- 5 Tras la incubación (24 horas), todas las muestras se procesaron para el análisis de las bacterias viables que permanecían sobre la superficie, después de la exposición. Todas las placas resultantes se incubaron aeróbicamente a 37°C durante 24 horas (o durante la noche) después de realizar un recuento de colonias. Los resultados se proporcionan en la tabla 2, a continuación.

10 Tabla 2 - Resultados de los ensayos microbiológicos en muestras de vidrio

0 h					
	diluciones	Control			
	10 ⁻³	TNTC			
	10 ⁻⁴	*15, 12, 16			
	10 ⁻⁵	1, 0, 0			
	10 ⁻⁶	0			
	10 ⁻⁷	0			
	ufc/muestra	1.4 x 10 ⁶			
24 h	Oscuridad				
	diluciones	Control	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
	puro		*26, 20	0	4, 7
	10 ⁻¹		2, 4	0	4, 3
	10 ⁻²		0	0	1, 0
	10 ⁻³	TNTC	0	0	0
	10 ⁻⁴	*22, 18	0	0	0
	10 ⁻⁵	4, 2			
	ufc/muestra	2.0 x 10 ⁶	2.3 x 10 ²	0	0**
24h	Luz				
	diluciones	Control	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
	puro		1, 4	1,1	0
	10 ⁻¹		0, 2	0	0
	10 ⁻²		0	0	0
	10 ⁻³	*18,11	0	0	0
	10 ⁻⁴	0	0	0	0
	10 ⁻⁵	0			
	ufc/muestra	1.5 x 10 ⁵	0**	0**	0

*Indica los resultados utilizados para los datos de medias

** indica que el recuento es tan bajo que indica una eliminación completa

- 15 En referencia a los resultados en la tabla 2, la concordancia entre las muestras de control en el tiempo 0 h y el tiempo 24 h se encuentra dentro de lo esperado, y no resulta evidente ninguna reducción log significativa. Cada muestra de vidrio tratado (muestras 1 a 3) se comparó con el control relevante en el tiempo 24 h con el fin de proporcionar un control comparativo corregido. Las muestras de vidrio tratadas mostraron una reducción del número de bacterias, bajo condiciones tanto de oscuridad como de iluminación, sin ninguna diferencia significativa entre las condiciones de iluminación y de oscuridad.

Los resultados demostraron que las muestras de vidrio recubiertas con el revestimiento (dopado) activado con luz visible según la presente enseñanza presentan un efecto antimicrobiano.

- 25 Por otra parte, los datos experimentales muestran que el VLA dopado funciona sobre vidrio, la solución VLA pura no dopada asimismo se ha demostrado que es antimicrobiana en experimentos con revestimientos recocidos a temperaturas elevadas sobre baldosas cerámicas. Debe destacarse que pueden utilizarse revestimientos más gruesos sobre cerámica y por lo tanto los resultados no son necesariamente comparables con los experimentos anteriores con vidrio.

- 30 Las tablas a continuación proporcionan resultados que demuestran el rendimiento antimicrobiano del revestimiento no dopado.

Tabla 3 - Rendimiento de revestimiento contra MRSA bajo luz visible en una baldosa cerámica recubierta

MUESTRA	Exposición	Dilución	Recuento de colonias	UFC/ml de recuperación
A3 (1)	LUZ	10 ⁻⁰	0,0	0
		10 ⁻¹	0,0	
		10 ⁻²	0,0	
A3 (2)		10 ⁻⁰	0,0	0
		10 ⁻¹	0,0	
		10 ⁻²	0,0	
A3 (3)		10 ⁻⁰	0,0	0
		10 ⁻¹	0,0	
		10 ⁻²	0,0	
A3 (1)	OSCURIDAD	10 ⁻⁰	TNTC, TNTC	5.3 x 10 ⁵
		10 ⁻¹	TNTC, TNTC	
		10 ⁻²	125, 140	
A3 (2)		10 ⁻⁰	TNTC, TNTC	5.3 x 10 ⁵
		10 ⁻¹	TNTC, TNTC	
		10 ⁻²	90.165	
A3 (3)		10 ⁻⁰	TNTC, TNTC	5.3 x 10 ⁵
		10 ⁻¹	TNTC, TNTC	
		10 ⁻²	108.89	

Se apreciará a partir de la tabla 3 que una reducción de Log 5, es decir, 99,999% de todos los MRSA en las tres muestras fueron eliminados en presencia de luz visible, demostrando la eficacia del revestimiento. En contraste, en la oscuridad no se produjo efecto antimicrobiano observable.

Tabla 4 - Rendimiento de revestimiento contra un hongo, *T. rubum*. Baldosa recubierta con solución de VLA pura y sometida a ensayo contra *T. rubum* bajo luz visible

MUESTRA	Exposición	Dilución	Recuento de colonias	UFC/ml de recuperación
A3 (1)	LUZ	10 ⁻⁰	0,0	0
		10 ⁻¹	0,0	
		10 ⁻²	0,0	
A3 (2)		10 ⁻⁰	43,33	0.8 x 10 ⁴
		10 ⁻¹	7,0	
		10 ⁻²	0,0	
A3 (3)		10 ⁻⁰	1,0	0
		10 ⁻¹	0,0	
		10 ⁻²	0,0	
A3 (1)	OSCURIDAD	10 ⁻⁰	TNTC, TNTC	1.3 × 10 ⁶
		10 ⁻¹	TNTC, TNTC	
		10 ⁻²	68,60	
A3 (2)		10 ⁻⁰	TNTC, TNTC	1.3 x 10 ⁶
		10 ⁻¹	TNTC, TNTC	
		10 ⁻²	62,70	
A3 (3)		10 ⁻⁰	TNTC, TNTC	1.1 x 10 ⁶
		10 ⁻¹	TNTC, TNTC	
		10 ⁻²	54.53	

Se apreciará a partir de la tabla 4 que el revestimiento resultó en una reducción de Log 3, es decir, 99,9%, eficaz en la eliminación de *T. rubum* sobre las tres muestras en presencia de luz visible, demostrando la eficacia del revestimiento. En la oscuridad, no se produjo un efecto antimicrobiano observable.

Tabla 5 - Cálculo de la concentración de inóculo utilizada para las baldosas en los ensayos nº 1 y nº 2

	Recuento (ufc/ml)	Dilución	Inóculo para baldosas (ufc/ml)
Ensayo nº 1			
Hemocitómetro	4.7 x 10 ⁸	1/470	1 x 10 ⁶
Recuento de placa	9.5 x 10 ⁸	1/470	2 x 10 ⁶
Ensayo nº 2			
Hemocitómetro	4.5 x 10 ⁸	1/450	1 x 10 ⁶
Recuento de placa	1.2 x 10 ⁹	1/450	2.6 x 10 ⁶

Tabla 6 - Rendimiento del revestimiento frente a *E. coli* al someter a ensayo un revestimiento recocado sobre una baldosa cerámica

MUESTRA	nº	Luz UFC/placa	Luz UFC/baldosa	Oscuridad UFC/placa	Oscuridad UFC/baldosa
Blanco	1	TNTC*	TNTC	TNTC	TNTC
	2	TNTC	TNTC	TNTC	TNTC
	3	TNTC	TNTC	TNTC	TNTC
	4	TNTC	TNTC	TNTC	TNTC
A1	1	0	0	TNTC	TNTC
	2	0	0	TNTC	TNTC
	3	0	0	TNTC	TNTC
	4	0	0	TNTC	TNTC
	5	0	0	TNTC	TNTC
A2	1	0	0	TNTC	TNTC
	2	24	480	31	620
	3	0	0	206	4120
	4	0	0	TNTC	TNTC
B1	1	TNTC	TNTC	0	0
	2	20	400	TNTC	TNTC
	3	274	5480	TNTC	TNTC
	4	47	940	0	0
	5	8	160	TNTC	TNTC

5 La tabla 6 demuestra que el blanco y la muestra en la oscuridad no mostraban efecto antibacteriano. La presencia de luz visible mató *E. coli* sobre la baldosa recubierta con una reducción de log 5, es decir, 99,999% de todos los *E. coli* eliminados sobre la baldosa recubierta en la muestra A1.

10 Mediante la modificación de la concentración del revestimiento resulta posible variar tanto la transparencia como el rendimiento. Se sometió a ensayo un revestimiento delgado (G2) y un revestimiento grueso (G1) frente a *E. coli* con la solución de VLA pura. Se muestran los resultados en la tabla 7.

Tabla 7 - Recuperación media de *E. coli* por muestra para cada condición de ensayo con cálculo de log de reducción

15

Muestra	Nº total de células inoculadas en cada muestra	Recuperación media postincubación	Log reducción
G1	1.9×10^6	2.1×10^2	4
G2	1.9×10^6	6.3×10^4	1.5

20 La mayor reducción de la carga microbiana (4 log) se observó en la muestra G1. El panel de vidrio G2 era un panel de vidrio idéntico a G1 pero que había sido tratado con un revestimiento muy delgado. Se observó una reducción de 1.5 log de la carga bacteriana respecto al panel de vidrio G2.

25 La presente solicitud se ha descrito de manera general en el contexto de un revestimiento para vidrio. Sin embargo, se apreciará que el procedimiento de revestimiento no se encuentra limitado a la utilización con vidrio y que puede utilizarse con otros materiales, incluyendo cerámicas. Se apreciará que una limitación general respecto a qué materiales pueden recubrirse es impuesta por la temperatura de fusión del material, ya que la temperatura de fusión debería ser superior a la utilizada en el procedimiento de revestimiento.

Además, mientras que el revestimiento descrito en la presente memoria resulta útil por sus propiedades antimicrobianas, puede proporcionar además otras ventajas, entre ellas una resistencia mejorada al rayado.

30 En la presente solicitud, las referencias a % p debe interpretarse que significan % p/p.

Los términos 'comprende/comprendiendo' utilizados en la presente memoria especifican la presencia de las características, números enteros, etapas o componentes indicados, pero no excluye la presencia o adición de otra u otras características, números enteros, etapas, componentes o grupos de los mismos.

35

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una solución de revestimiento antimicrobiano, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
 - (i) mezclar un agente quelante con un alcóxido de titanio y ácido fluoroacético; y
 - (ii) añadir una solución acuosa a la mezcla formada a partir de la etapa (i);en el que el ácido fluoroacético es uno de entre ácido monofluoroacético, ácido difluoroacético o ácido trifluoroacético.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente quelante es un ácido carboxílico, preferentemente, en el que el ácido carboxílico se selecciona de entre el grupo que consiste en ácido fórmico, ácido propiónico, ácido butanoico y ácido acético.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el ácido carboxílico es ácido acético y preferentemente en el que el ácido acético se encuentra en forma de ácido acético glacial y en el que la cantidad de ácido acético glacial utilizada está en el intervalo de 1 a 40% p, preferentemente en el intervalo de 1 a 20% y todavía más preferentemente, en el intervalo de 2 a 10% p.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el alcóxido de titanio se selecciona de entre el grupo que consiste en isopropóxido de titanio, etóxido de titanio, metóxido de titanio y butóxido de titanio.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el alcóxido de titanio es isopropóxido de titanio; y en el que la cantidad de isopropóxido de titanio utilizada está en el intervalo de 4 a 15% p, preferentemente de 6 a 12% p.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el ácido fluoroacético es ácido trifluoroacético; y en el que la cantidad de ácido trifluoroacético utilizada está en el intervalo de 0.1 a 20% p, preferentemente en el intervalo de 0.1 a 10% p, y todavía más preferentemente, en el intervalo de 2 a 8% p.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende la etapa de añadir un precursor de metal; en el que el precursor de metal comprende uno de entre cobre, plata y cinc.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el precursor de metal comprende un sulfato o nitrato del metal; preferentemente, en el que el precursor de metal es pentahemihidrato de nitrato de cobre (II); opcionalmente, en el que la cantidad de pentahemihidrato de nitrato de cobre (II) utilizada está en el intervalo de 0.03 a 3% p, preferentemente en el intervalo de 0.3 a 3% p, y todavía más preferentemente, en el intervalo de 0.1 a 2.8% p, y particularmente, en el intervalo de 0.1 a 2.8% p.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el pentahemihidrato de nitrato de cobre (II) se disuelve dentro de la solución acuosa antes de la etapa de añadir a la mezcla de la etapa (i).
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de agua en la solución es de por lo menos 30% en peso; preferentemente, en el que la cantidad de agua utilizada está en el intervalo de 30% p a 99.5% p, más preferentemente, en el intervalo de 40% p a 99% p, y todavía más preferentemente, 50% a 95% p.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura entre 15 y 25°C.
12. Procedimiento para elaborar un polvo antimicrobiano que comprende la etapa inicial de preparar una solución según cualquiera de las reivindicaciones anteriores y a continuación recocer la solución a una temperatura entre 350°C y 1350°C.
13. Procedimiento de preparación de un revestimiento antimicrobiano que comprende la etapa de mezclar un polvo antimicrobiano como se prepara mediante el procedimiento según la reivindicación 10 con una composición de revestimiento.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que la composición de revestimiento es una solución acuosa y el procedimiento comprende la etapa de fluorar la solución con un agente fluorante; preferentemente, en el que el agente fluorante es uno de entre ácido trifluoroacético y fluoruro sódico.
15. Composición de revestimiento antimicrobiano obtenido mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, siendo la composición de revestimiento activada con luz visible, y siendo la composición de revestimiento estable a temperaturas de hasta 1350°C.

16. Procedimiento para revestir un sustrato, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

- 5 (i) depositar una solución de revestimiento antimicrobiano preparada de acuerdo con el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 o una composición de revestimiento antimicrobiano según la reivindicación 15, sobre un sustrato;
- (ii) secar dicho revestimiento; y
- 10 (iii) exponer el sustrato revestido a una temperatura superior a 300°C durante un periodo de tiempo en el intervalo de 20 minutos a 3 horas; opcionalmente, en el que la solución de revestimiento se deposita mediante un método seleccionado de entre el grupo que consiste en pulverización, inmersión, rodillo, cepillo, electrostático y revestimiento por centrifugación.
- 15 17. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el sustrato recubierto se expone a una temperatura en el intervalo de 300°C a 1350°C, preferentemente de 350°C a 600°C, todavía más preferentemente de 450°C a 550°C.
18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la mezcla de la etapa (i) se almacena antes de la ejecución de la etapa (ii).
- 20 19. Composición de revestimiento antimicrobiano que comprende un sol transparente de acetato de titanilo dopado con flúor y cobre hidrolizado.
20. Revestimiento antimicrobiano que comprende un revestimiento de titania dopada con flúor y cobre transparente.
- 25 21. Composición de revestimiento antimicrobiano que comprende acetato de titanilo dopado con flúor; opcionalmente en el que el acetato de titanilo dopado con flúor se hidroliza.
- 30 22. Sustrato revestido que comprende un revestimiento antimicrobiano preparado mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 o el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18 o una composición de revestimiento antimicrobiano según la reivindicación 15; preferentemente, en el que el sustrato se selecciona de entre el grupo que consiste en vidrio y materiales compuestos relacionados, cerámica, plástico, cemento y arcilla; o en el que el sustrato comprende un metal, opcionalmente acero inoxidable o aluminio o una aleación de los mismos.
- 35 23. Kit que comprende: (i) una composición de revestimiento antimicrobiano según la reivindicación 21 y (ii) pentahemihidrato de nitrato de cobre (II).

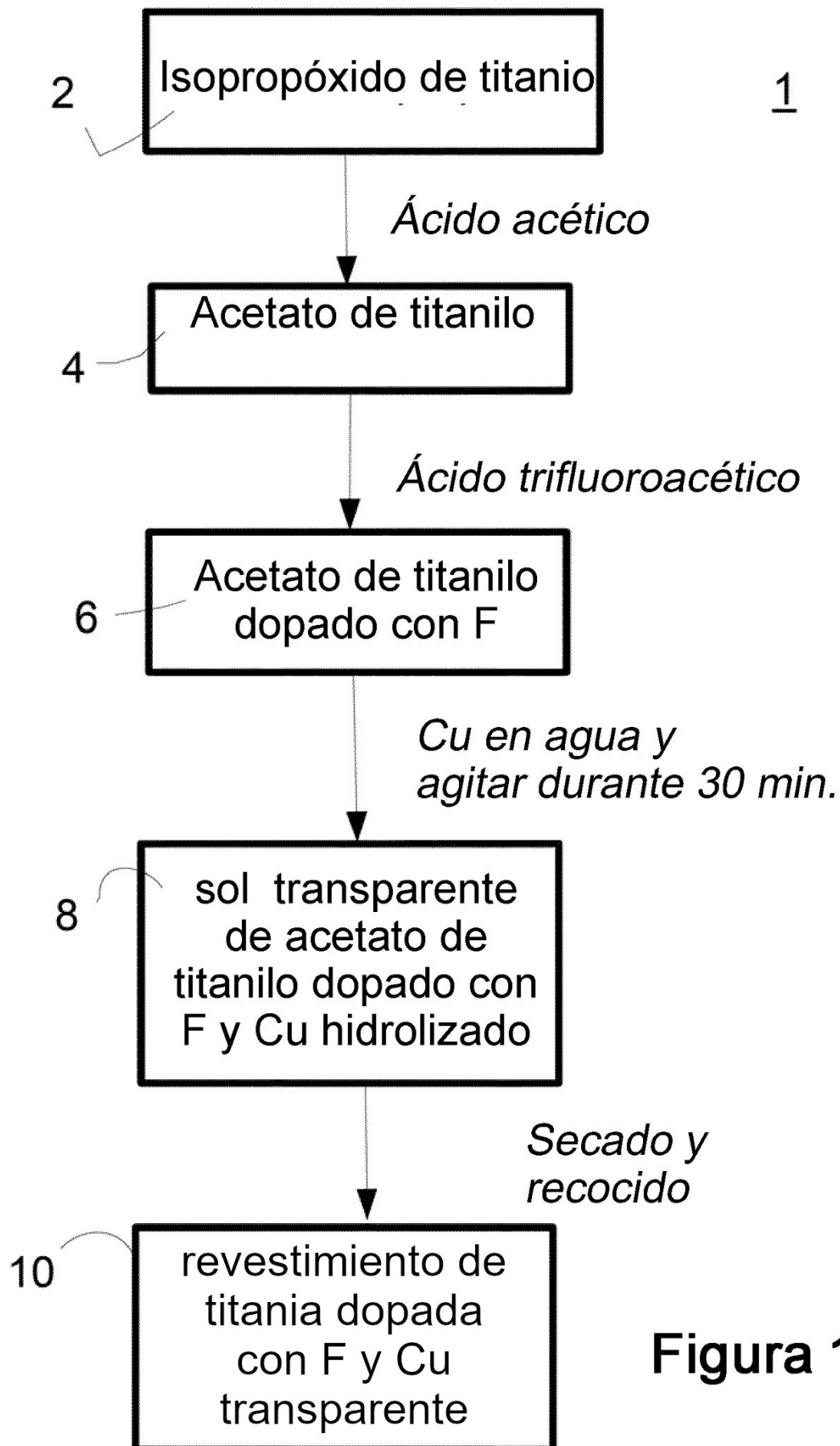


Figura 1

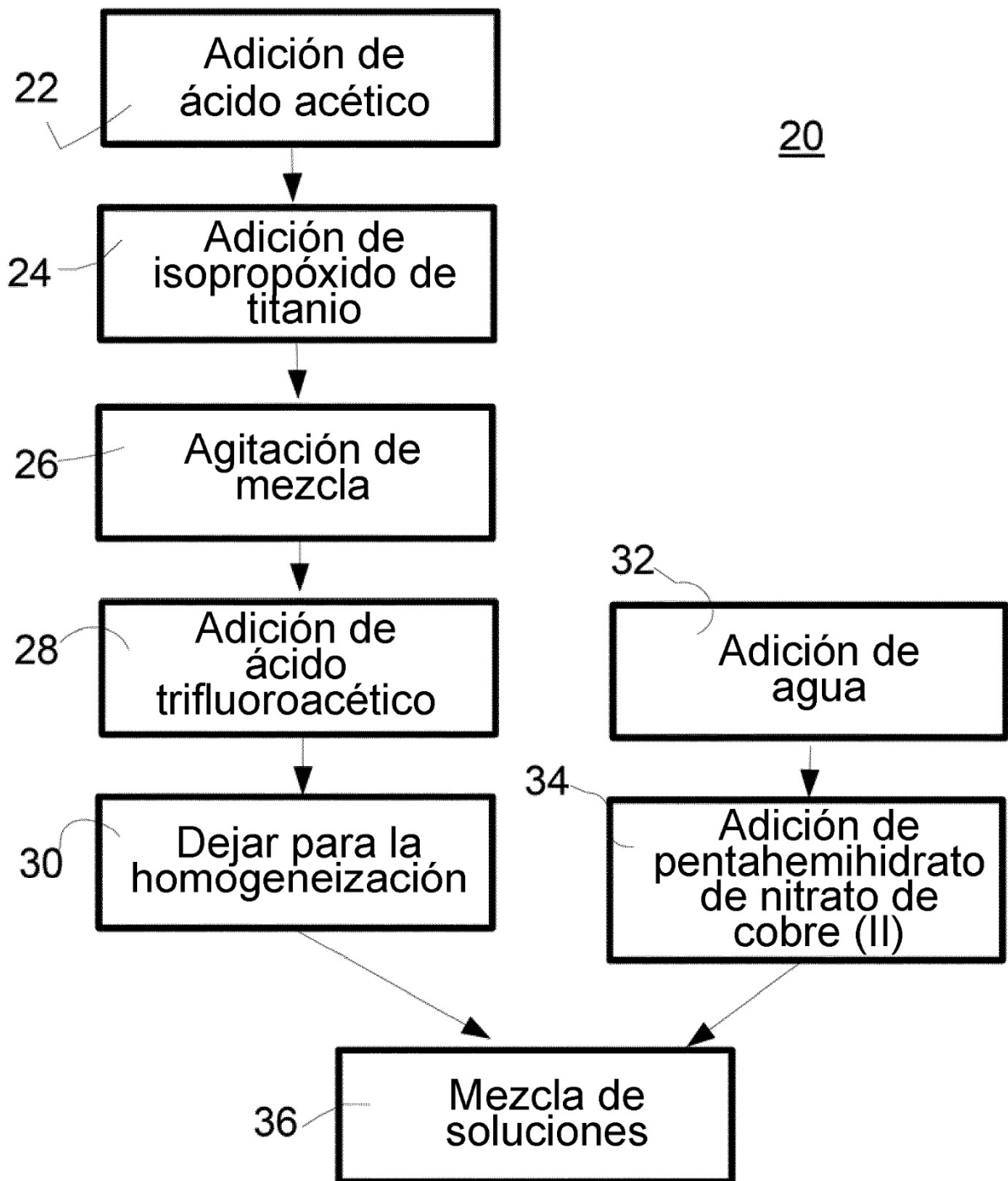


Figura 2