

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 N.º de publicación: **ES 2 075 879**

51 Int. Cl.⁶: C11D 3/00

D06M 13/513

D06M 13/46

C11D 3/16

D06M 13/00

12

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **90307955.6**

86 Fecha de presentación : **20.07.90**

87 Número de publicación de la solicitud: **0 415 540**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **06.03.91**

54 Título: **Aditivo de ciclo de enjuague antimicrobiano.**

30 Prioridad: **07.08.89 US 390050**

73 Titular/es: **Dow Corning Corporation**
3901 S. Saginaw Road
Midland Michigan 48686-0994, US

45 Fecha de la publicación de la mención BOPI:
16.10.95

72 Inventor/es: **Blank, Lynne Marie Blehm y**
White, William Curtis

45 Fecha de la publicación del folleto de patente:
16.10.95

74 Agente: **Gil Vega, Víctor**

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 (artº 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

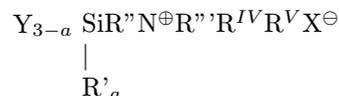
DESCRIPCION

Aditivo de ciclo de enjuague antimicrobiano

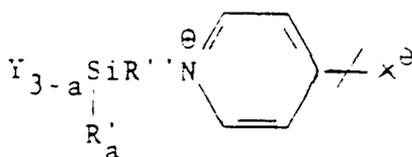
5 La presente invención se refiere a un método para tratamiento de tejidos en una operación de lavado de tejidos que incluye un ciclo de lavado seguido de un ciclo de enjuague con el fin de eliminar el olor causado por un desarrollo microbiano.

10 La GB-A-2011967 describe un humidificador de tejidos que comprende tanto un compuesto amónico cuaternario de alquilo graso como un ingrediente para transmitir un perfume al tejido tratado, que es un compuesto o varios del silicio. El compuesto de silicio posee en la molécula al menos un grupo de fórmula general -OR donde R representa el residuo que queda después de quitar el grupo hidroxilo de un alcohol elegido a partir de alcoholes de monoterpeneo cíclicos y acíclicos, alcoholes esenciales alifáticos sustituidos por arilo y fenoles esenciales sustituidos por radicales alifáticos.

15 Esta invención se refiere a un método de tratamiento de tejidos con el fin de eliminar el olor provocado por un desarrollo microbiano mediante la adición de una cantidad antibacteriana eficaz de un compuesto amónico cuaternario organosilícico y al menos un compuesto amónico cuaternario no orgánico silícico según una relación de 5:1 al tejido a enjuagar para destruir las bacterias y hongos que provocan el olor, siendo el compuesto amónico cuaternario organosilícico un organosilano de fórmula seleccionada a partir del grupo compuesto de



y



donde, en cada fórmula,

40 Y es R o RO donde cada R es un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o de hidrógeno;

a tiene un valor de 0, 1 ó 2;

R' es un radical metilo o etilo;

R'' es un grupo alquilenos de 1 a 4 átomos de carbono;

45 R''' R^{IV} y R^V son seleccionados cada uno independientemente de un grupo compuesto de radicales alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, -CH₂C₆H₅, -CH₂CH₂OH, -CH₂OH y (CH₂)_xNHC(O)R^{vi}, donde x tiene un valor desde 2 hasta 10 y R^{vi} es un radical perfluoro-alquilo que posee desde 1 hasta 12 átomos de carbono; y

50 X es cloruro, bromuro, fluoruro, yoduro, acetato o tosilato.

En una realización, el organosilano puede aplicarse en forma de una emulsión que incluye agua, el silano y un líquido inmisible en agua que es un polisiloxano seleccionado a partir del grupo compuesto de polisiloxanos que poseen la fórmula general.



60 donde R' es un radical alquilo de 1 a 3 átomos de carbono, fenilo, un radical alcoxilo de fórmula R'''O-, donde R''' es un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o hidrógeno; R'' es un radical alquilo de 1 ó 2 átomos de carbono o el grupo fenilo; R''' tiene el mismo significado que R''; Q es un radical sustituido o no sustituido compuesto de carbono e hidrógeno, o carbono, hidrógeno y oxígeno, o carbono, hidrógeno y azufre, o carbono, hidrógeno y nitrógeno; "w" tiene un valor de 1 a 500; "z" tiene un valor de 1 a 25 y

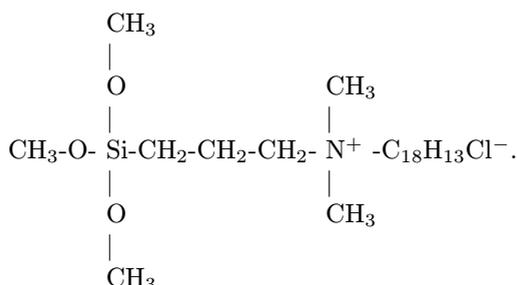
“y” tiene un valor de 3 a 5.

En otras realizaciones más específicas de la presente invención, el organosilano puede ser añadido al ciclo de enjuague en una cantidad desde el 0,001 hasta el 0,025 por ciento en peso basado sobre el peso del tejido. El organosilano puede ser añadido al ciclo de enjuague en forma de una solución en metanol que contenga aproximadamente el cuarenta y dos por ciento en peso del ingrediente activo de organosilano; en forma de una solución en metanol que contenga aproximadamente el setenta y dos por ciento en peso del ingrediente activo de organosilano; en forma de una solución en propilén-glicol que contenga aproximadamente el sesenta y cinco por ciento en peso del ingrediente activo de organosilano; en forma de una emulsión que contenga el ingrediente activo de organosilano tal como se menciona anteriormente; o en forma de una microemulsión que contenga el ingrediente activo de organosilano.

El organosilano puede añadirse al ciclo de enjuague según cualquiera de las formas anteriormente mencionadas en una serie secuencial de pasos progresivos que se llevan a cabo hasta que el efecto del aditivo del depósito de organosilano en el tejido alcance una cantidad cercana al 0,025 por ciento en peso del ingrediente activo de organosilano basado en el peso del tejido.

En la presente invención, se añade el organosilano al ciclo de enjuague en una mezcla adicional con un compuesto amónico cuaternario orgánico, añadiéndose preferentemente el organosilano y el compuesto amónico cuaternario orgánico al ciclo de enjuague en una cantidad de aproximadamente el 0,01 por ciento en peso de la mezcla adicional basado en el peso del tejido. En esta realización, el organosilano y el compuesto amónico cuaternario orgánico son presentes cada uno en la mezcla adicional en cantidades aproximadamente iguales en peso. En esta realización, se lleva a cabo un efecto sinérgico al emplear tanto el organosilano y el compuesto amónico cuaternario orgánico en la mezcla, mientras que la utilización de uno u otro componente individualmente al nivel del 0,01 por ciento es inefectivo.

El compuesto amónico cuaternario de organosilano más preferido para la aplicación según el método de la presente invención es el cloruro amónico de 3-(trimetoxi-silil)-propil-dimetil-octadecilo de fórmula

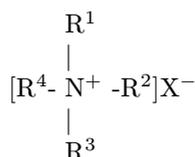


En cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, debe observarse que los ingredientes activos incluido el organosilano están presentes en cantidades mucho más pequeñas que los niveles de tratamiento industrial que pueden llegar a emplear tanto como una décima parte de un por ciento hasta el uno por ciento en peso de ingrediente activo.

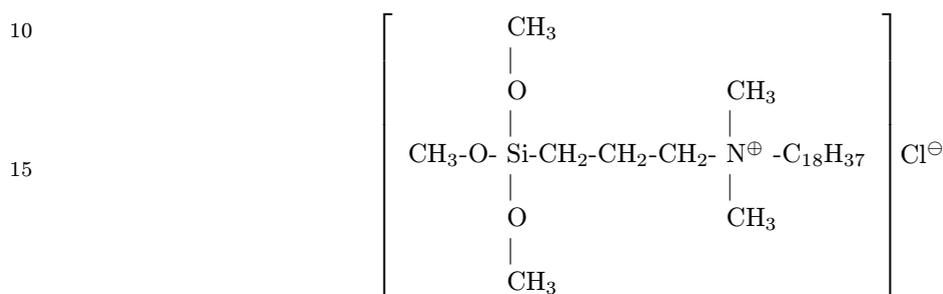
También es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de aditivos de lavado de tejidos en ciclo de enjuague que es una mezcla de al menos un compuesto amónico cuaternario orgánico y al menos un compuesto amónico cuaternario organosilícico, siendo el compuesto amónico cuaternario organosilícico un organosilano que tiene las fórmulas descritas anteriormente.

Estas y otras características, objetos y ventajas de la presente invención serán más evidentes cuando se consideren a la luz de la descripción detallada siguiente de la misma.

Los compuestos amónicos en los cuales todos los átomos de hidrógeno en nitrógeno han sido sustituidos por grupos alquilo se llaman sales amónicas cuaternarias. Estos compuestos pueden representarse en un sentido general mediante la fórmula:



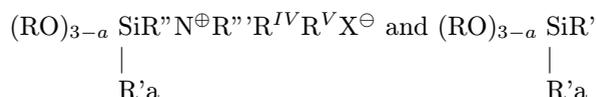
El átomo de nitrógeno incluye cuatro sustituyentes de enlazados de forma covalente que proporcionan una carga catiónica. Los grupos R pueden ser cualquier sustituyente orgánico que disponen de un enlace de carbono y nitrógeno con grupos R similares y disimilares. El contraión X es típicamente halógeno. La utilización de compuestos amónicos cuaternarios está basada en la parte hidrofílica de la molécula que
 5 lleva una carga positiva. Como la mayoría de las superficies están cargadas negativamente, las soluciones de estos agentes activos superficiales catiónicos están adsorbidas inmediatamente a la superficie cargada negativamente. Esta afinidad para las superficies negativamente cargadas es demostrada por el cloruro amónico de 3-(trimetoxi-silil)-propil-dimetil-octadecilo de fórmula:



En presencia de humedad, este agente antimicrobiano imparte al sustrato un acabado antimicrobiano superficial bioestático de amplio espectro, resistente al lavado, duradero. El compuesto amónico cuaternario organosilícico es resistente a la colada, no migrante y no es consumido por los microorganismos. Es eficaz contra las bacterias grampositivas y gramnegativas, algas de hongos, levaduras, moho, putrefacción y enmohecimiento. La sal amónica cuaternaria de silicio proporciona superficies duraderas, bacterioestáticas, fungistáticas y algistáticas. Puede aplicarse a superficies orgánicas o inorgánicas como solución acuosa diluida o disolvente del 0,1-1,5 por ciento en peso de ingrediente activo. Después de aplicar el alcoxi-silano a una superficie, está químicamente enlazado al sustrato mediante una condensación de los grupos de silanol en la superficie. El compuesto puro es cristalino mientras que las soluciones de metanol del compuesto son de poca viscosidad, líquidas de color ámbar claro hasta oscuro, solubles en agua, alcoholes, cetonas, ésteres, hidrocarburos e hidrocarburos clorados. El compuesto ha sido utilizado en aplicaciones como, por ejemplo, calcetines, medios filtrantes, sábanas de cama, mantas, colchas, alfombras, paños, materiales de tejido para mangueras de incendio, correas de humidificador, relleno de colchones, materiales médicos, fundas de colchones, ropa interior, paños higiénicos descartables no tejidos, telas no tejidas, telas exteriores, géneros de punto de nylon, papel de vinílico, papel pintado, almohadillas de poliuretano, materiales para tejados, sacos de arena, tiendas, lonas alquitranadas, velas, cuerdas, puños para la presión sanguínea, calzado de atletismo y sport, plantillas de calzado, cortinas de ducha, cisternas de retrete, tapas de asiento de retrete, colchas, toallas, paraguas, fibras para tapicería, indumentaria íntima, paños de limpieza y dispositivos médicos como los puños para la presión sanguínea.
 35
 40

Tanto en los ejemplos como en los cuadros, la composición identificada por TMS se refiere a un producto fabricado por la Dow Corning Corporation, Midland, Michigan, como agente antimicrobiano. Este compuesto es cloruro amónico de 3-(trimetoxi-silil)-propil-octadecil-dimetilo mencionado anteriormente diluido al cuarenta y dos por ciento de ingredientes activos en peso con metanol.
 45

Los silanos útiles en esta invención tienen la fórmula general



Debe observarse que genéricamente, estos materiales son sales amónicas cuaternarias de silanos. La mayoría de los silanos que se encuentran dentro del alcance de esta invención son silanos conocidos y son numerosas las referencias que revelan dichos silanos. Una de estas referencias, la Patente de los Estados Unidos N° 4.259.103 publicada por James R. Malek y John L. Speier, el 31 de Marzo de 1981, trata de la utilización de tales silanos para que las superficies de ciertos sustratos se vuelvan antimicrobianas. La Patente Británica N° 1.433.303 publicada por Charles A. Roth indica la utilización de rellenos tratados con determinados silanos a utilizar en pinturas y similares para proporcionar efectos antimicrobianos.
 55

Muchas otras publicaciones han revelado estos silanos, a saber, A.J. Isquith, E.A. Abbott y P.A. Walters, Applied Microbiology, Diciembre de 1972, páginas 859-863; P.A. Walters, E.A. Abbott y A.J. Isquith, Applied Microbiology, 25, N° 2, p. 253-256, Febrero de 1973 y E.A. Abbott y A.J. Isquith,
 60

ES 2 075 879 T3

Patente de los Estados Unidos N° 3.794.736 publicada el 26 de Febrero de 1974, Patente de los Estados Unidos N° 4.406.892, publicada el 27 de Septiembre de 1983, entre otras.

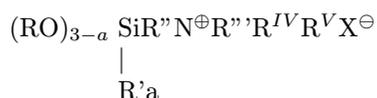
Con el objeto de esta invención, los silanos pueden ser utilizados sin mezclar o pueden ser utilizados en soluciones disolventes o disolventes acuosas. Cuando se utilizan los silanos sin mezclar, el procedimiento inventivo se lleva a cabo preferentemente en un sistema en el cual está presente alguna pequeña cantidad de agua. Si no fuera posible disponer de un sistema con alguna pequeña cantidad de agua, entonces puede utilizarse un hidrolizado del silano de escaso peso molecular, dispersable en agua o soluble en agua. Lo importante es el hecho de que la durabilidad de cualquier efecto producido por el silano como parte de un producto requiere que la molécula de silano reaccione hasta cierto punto con una superficie. La especie más reactiva, por lo que a silanos se refiere, es la $\equiv\text{SiOH}$ que se forma por hidrólisis de los grupos alcoxilo presentes en el silano. Los grupos $\equiv\text{SiOH}$ tienden a reaccionar con la superficie y aglutinan los silanos en la superficie. El inventor piensa que aunque el principal modo de acoplamiento al sistema superficial es el que se describe anteriormente, el inventor cree también que los grupos alcoxilo en el átomo de silicio pueden participar también en su propio derecho de aglutinarse en la superficie.

Para esta invención se prefiere una superficie reactiva que contenga alguna pequeña cantidad de agua. Por "reactiva" se entiende que la superficie debe contener algunos grupos que reaccionarán con algunos de los silanos generados por hidrólisis de los silanos de esta invención.

R en los silanos de esta invención son grupos alquilo de 1 hasta 4 átomos de carbono. Entonces, son tan útiles como R en esta invención los radicales de metilo, etilo, propilo y butilo. En las fórmulas anteriores un radical RO puede ser utilizado en lugar de R. R puede ser también hidrógeno indicando así la forma del silano, es decir el hidrolizado. El valor de \underline{a} es 0, 1 ó 2 y R' es un radical metilo o etilo.

R" con el objeto de esta invención es un grupo de alquileo de 1 hasta 4 átomos de carbono. Así, R" puede ser unos grupos de alquileo como el metileno, etileno, propileno y butileno. R"', R^{iv} y R^v son seleccionados independientemente de un grupo que se compone de radicales alquilo de 1 hasta 18 carbonos, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$ y $-(\text{CH}_2)_x\text{NHC}(\text{O})\text{R}^{vi}$. \underline{x} tiene un valor desde 2 hasta 10 y R^{vi} es un radical perfluoro-alquilo que posee desde 1 hasta 12 átomos de carbono. X es cloruro, bromuro, fluoruro, yoduro, acetato o tosilato.

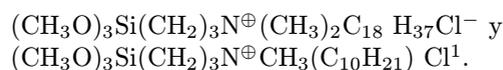
Para esta invención se prefieren los silanos de fórmula general



donde,

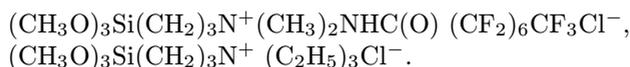
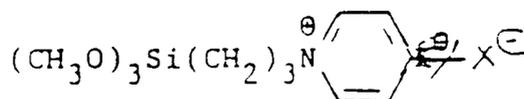
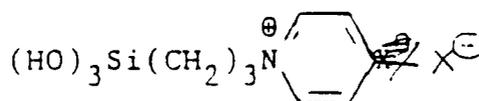
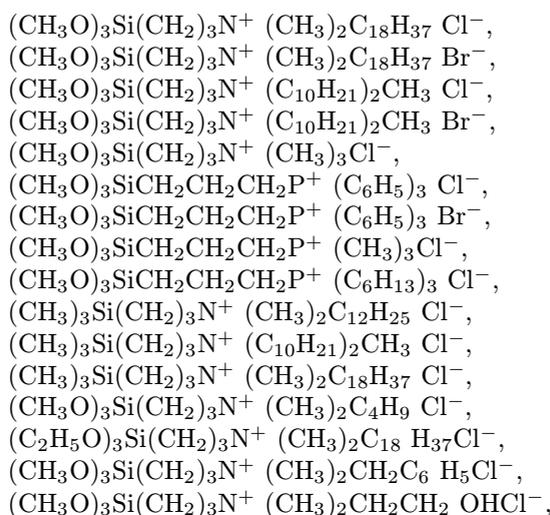
R es metilo o etilo; \underline{a} tiene un valor de cero; R" es propileno; R"' es metilo o etilo; R^{iv} y R^v están seleccionados a partir de grupos alquilo que contienen de 1 hasta 18 átomos de carbono donde al menos uno de estos grupos es mayor de ocho átomos de carbono y x es cloruro, acetato o tosilato.

Los silanos típicos para esta invención son los silanos con fórmula



Tal como se indica anteriormente, la mayoría de estos silanos son conocidos de la literatura y los métodos para su preparación son conocidos también. Ver, por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos N° 4.282.366, publicada el 4 de Agosto de 1981; la Patente de los Estados Unidos N° 4.394.378 publicada el 19 de Julio de 1983 y la Patente de los Estados Unidos N° 3.661.963 publicada el 9 de Mayo de 1972, entre otras.

Los silanos específicos que se encuentran dentro del alcance de la invención son representados por las fórmulas:



Los líquidos o volátiles inmiscibles en agua tal como se utilizan en las emulsiones de la presente invención, son aceites de silicona que son altamente volátiles y de viscosidad y peso molecular bajos. Por ejemplo, pueden emplearse polidimetil-siloxanos de extremos bloqueados por trimetil-siloxi, siloxanos cíclicos tales como el tetrámero cíclico de dimetil-siloxano y los fluidos de fenil-metilo como los polifenil-metil-siloxanos lineales. Para esta invención se prefieren aquellos aceites de silicona que tienen una viscosidad a 25°C que oscila desde aproximadamente 0,65 cs hasta aproximadamente mil cs. Una gama particularmente preferida oscila desde aproximadamente 0,65 cs hasta aproximadamente 20 cs, aunque pueden emplearse aquellos aceites de silicona con viscosidades de 50 cs y 350 cs. Estos aceites de silicona se describen con más precisión y se exponen en detalle en la Patente de los Estados Unidos N° 4.631.273, publicada el 23 de Diciembre de 1986. Estos aceites de silicona son siloxanos que son cíclicos de poco peso molecular y polisiloxanos que tienen la fórmula general



donde R' es un radical alquilo de 1 a 3 átomos de carbono, fenilo, un radical alcoxilo de fórmula R'''O-, donde R''' es un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o hidrógeno; R'' es un radical alquilo de 1 ó 2 átomos de carbono o el grupo fenilo; R''' tiene el mismo significado que R''; Q es un radical sustituido o no sustituido compuesto de carbono e hidrógeno, o carbono, hidrógeno y oxígeno, o carbono, hidrógeno y azufre, o carbono, hidrógeno y nitrógeno; "w" tiene un valor desde 1 hasta 500; "z" tiene un valor desde 1 a 25 y "y" tiene un valor desde 3 hasta 5.

El organosilano puede emplearse también de acuerdo con la presente invención bajo la forma de una microemulsión que contiene el organosilano. Tales microemulsiones y su preparación se describen en la solicitud del solicitante de Patente de los Estados Unidos N° 482766. Se revelan soluciones con tamaños de partículas inferiores a 0,150 micras que son microemulsiones de aceite en agua o de agua en aceite que incluyen el organosilano y al menos un surfactante.

De acuerdo con la presente invención, el organosilano es mezclado con sales amónicas cuaternarias no organosilícicas y concretamente cualquiera de los compuestos catiónicos descritos en la Patente Británica

Nº 1.549.180, tales como los compuestos monoamónicos cuaternarios que tienen bien sea dos cadenas de alquilo de C₁₂-C₂₀ o una cadena de alquilo de C¹⁸-C₂₄; suavizantes textiles de imidazolinio cuaternario; compuestos poliamónicos; sales de poliamida suavizantes de tejidos; compuestos policuaternarios completamente sustituidos; y sales de imina de polialquileno. Los compuestos amónicos cuaternarios particulares
 5 adecuados para su utilización aquí pueden incluir, por ejemplo, cloruro de trimetil-sebo-amonio, cloruro de trimetil-soja-amonio, cloruro de dimetil-dicoco-amonio, cloruro de dimetil-di-(sebohidrogenado)-amonio, cloruro de trimetil-dodecil-amonio, cloruro de trimetil-octadecil-amonio, cloruro de trimetil-hexadecil-amonio, cloruro de dimetil-alquil-bencil-amonio, mezcla al 1:1 de cloruro de trimetil-sebo-amonio y cloruro de dimetil-dicoco-amonio, dicloruro de N,N,N',N',N'-pentametil-N-sebo-1, 3-propan-diamonio,
 10 cloruro de metil-bis-(2-hidroxietil)-coco-amonio, cloruro de coco-amonio de metil-polioxietileno, cloruro de metil-bis-(2-hidroxietil)-oleil-amonio, cloruro de oleil-amonio de metil-polioxietileno, cloruro de metil-bis-(2-hidroxietil)-oleil-amonio, cloruro de metil-bis-(2-hidroxietil)-octadecil-amonio, cloruro de octadecil-amonio de metil-polioxietileno, cloruro de dimetil-bencil-amonio de tetradecil-n-dodecilo, cloruro de dimetil-bencil-amonio de hexadecil-n-tetradecilo, cloruro de dimetil-dicloro-bencil-amonio de tetradecil-
 15 n-dodecilo, cloruro de n-octadecil-di-metil-bencil-amonio, cloruro de dialquil-metil-bencil-amonio, cloruro de dimetil-bencil-amonio de hexadecil-tetradecil-n-dodecilo, cloruro de dimetil-etil-bencil-amonio de hexadecil-tetradecil-n-dodecilo, sulfato metílico cuaternario de condensado de dietilén-triamina de sebo propoxilado y de 1-(amido-etileno de sebo)-2-nor-(alquil-sebo)-2-imidazolinio, sulfato metílico cuaternario.

20 Se emplean varios procedimientos para someter a prueba los organosilanos de la presente invención. Por ejemplo, la presencia del producto químico en un sustrato puede ser determinada al acomplejar una solución normalizada de azul de bromofenol en agua con el nitrógeno cuaternario del organosilano y registrando el cambio de color de forma espectrofotométrica. Los resultados de esta prueba pueden
 25 utilizarse para determinar si el organosilano se ha aglutinado a una superficie particular. Se expone tal procedimiento de prueba a continuación.

El anión de una sal sódica acuosa de azul de bromofenol puede someterse a complejación con el catión
 30 de los silanos polimerizados de esta invención mientras estén en un sustrato. El complejo de color azul, esencial para el enjuague de agua, indica de forma cualitativa la presencia del catión en el sustrato, señalando así el alcance del agente antimicrobiano en un sustrato dado. Una comparación de la intensidad del color azul retenido con un color estandar, se utiliza como comprobación para determinar si el tratamiento ha sido aplicado adecuadamente.

35 Un método consiste en la preparación de una solución del 0,02 al 0,04 por ciento en peso de azul de bromofenol en agua destilada. Esta solución se vuelve alcalina mediante la utilización de unas gotas de la solución de Na₂CO₃ saturado por cada 100 mililitros de la solución. Se colocan de dos a tres gotas de esta solución en el sustrato tratado y se dejan durante dos minutos. Se enjuaga entonces el sustrato con varias cantidades de agua de grifo, se observa en el sustrato una mancha azul y se compara con un
 40 color standard.

Para una determinación espectrofotométrica, se utiliza la prueba siguiente. La sal sódica del azul de bromofenol se empobrece a partir de una solución standard mediante complejación con los cationes
 45 en un sustrato tratado. El cambio en la concentración azul de bromofenol se determina espectrofotométricamente o por comparación con colores estandar por medio de los cuales el nivel de tratamiento del sustrato por el silano catiónico es determinable.

El método consiste en la preparación de un solución standard del 0,02 por ciento en peso de azul de bromofenol en agua destilada. Se vuelve alcalina con unas gotas de una solución de Na₂CO₃ saturado
 50 por 100 mililitros de solución de azul de bromofenol. El color de esta solución es violeta. La solución en blanco se ajusta para producir una lectura de transmitancia del 10 al 12% cuando se mide en células de 1 cm utilizando un juego de espectrofotómetro a 589 nm según el método siguiente. Llenar un recipiente a 3/4 de agua destilada y añadir 2 ml de la solución de azul de bromofenol standard al 0,02% por cada 50 ml de agua destilada. Añadir 0,5 ml de una solución acuosa del surfactante al 1% de Triton[®] X-100
 55 (fabricado por Rohm and Haas, Philadelphia, PA, USA) por cada 50 ml de agua. Mezclar y, utilizando el espectrofotómetro, determinar la absorbancia máxima. Ajustar el cero superior a la transmitancia del 100% con agua destilada. Comprobar el porcentaje de transmitancia de la solución de azul de bromofenol de uso al ajuste máximo de absorbancia. Ajustar la solución en blanco a una transmitancia del 10 al 12% con agua o una solución standard de azul de bromofenol según lo necesario.

60 Pueden someterse a prueba las muestras del sustrato tratado colocando muestras de 0,5 gramos del sustrato standard en un frasco bastante ancho para la agitación sustancial de la muestra y de la solución

ES 2 075 879 T3

de prueba. Añadir 50 ml de la solución de uso. Agitar durante 20 minutos en un agitador accionado por émbolo. Rellenar la cuba de prueba con la solución de prueba. Centrifugar si existe materia particulada. Medir el porcentaje de transmitancia a la longitud de ondas establecida anteriormente. Se compara la transmitancia con una curva standard preparada mediante la elaboración de varias muestras de substrato de concentración conocida del silano catiónico. Por ejemplo, las muestras que contengan una cantidad conocida de silano catiónico al, por ejemplo, 0%, 0,25%, 0,50%, 0,75% y 1% se leen de forma espectrofotométrica y se traza una curva.

La actividad antimicrobiana de una superficie tratada se evalúa normalmente al agitar una muestra que pesa 0,75 gramos en una suspensión de *Klebsiella pneumoniae* de una cantidad de 750.000 a 1.500.000 durante un tiempo de contacto de una hora. Se diluye en serie la suspensión, tanto antes como después del contacto y cultivo. Se determina el número de organismos viables en las suspensiones. Se determina el porcentaje de reducción basado sobre la cantidad original. El método está destinado a aquellas superficies que tengan una capacidad de reducción del 75 al 100% para el tiempo de contacto especificado. Se registran los resultados como porcentaje de reducción. Los medios utilizados en esta prueba son caldo nutritivo, catálogo N° 0003-01-6 y agar de extracto de triptona-glucosa, catálogo N° 002-01-7, ambos disponibles en Difco Laboratories, Detroit, Michigan, Estados Unidos. El microorganismo utilizado del Grupo de Cultivo del Tipo Americano *Klebsiella pneumoniae*; Rockville, Md. Estados Unidos, catálogo N° 4352. El procedimiento utilizado para determinar las cantidades de tiempo de contacto cero se lleva a cabo mediante la utilización de dos frascos Erlenmeyer de tapón de rosca de 250 ml estériles para cada muestra. A cada frasco se añaden 70 ml de solución tampón estéril. A cada frasco se añaden, de forma aséptica, 5 ml del organismo inoculado. Se enroscan los frascos y se colocan en un agitador accionado por émbolos. Se agitan a la velocidad máxima durante 1 minuto. Se considera que cada frasco se encuentra en el tiempo de contacto cero y se submuestra inmediatamente transfiriendo 1 ml de cada solución a un tubo de prueba individual que contiene 9 ml de tampón estéril. Se agitan los tubos con un mezclador vortical y luego se transfiere 1 ml de cada solución a un segundo tubo de prueba que contiene 9 ml de un tampón estéril. Luego, después de agitar los tubos, se transfiere 1 ml de cada tubo a una cubeta petri estéril individual. Se preparan también unos duplicados. Se añaden a cada cubeta dieciséis ml de agar de extracto de triptona-glucosa líquido (42°C). Se somete cada cubeta a rotación diez veces en el sentido de las agujas del reloj y diez veces en sentido opuesto a las agujas del reloj. Luego se incuban las cubetas a 37°C durante 24 a 36 horas. Se cuentan las colonias considerando importantes solamente aquellas cuya cantidad se encuentra entre 30 y 300. Se promedian las muestras duplicadas. El procedimiento utilizado para determinar la cantidad bacteriana después de 1 hora es esencialmente el mismo que el utilizado para determinar la cantidad en el tiempo de contacto cero. La única diferencia es que el vertido del baño se realiza en las diluciones de 10^0 y 10^{-1} así como en la dilución 10^{-2} . El "porcentaje de reducción" se calcula mediante la fórmula

$$\%R = \frac{\frac{B+C}{2} - A}{\frac{B+C}{2}} \cdot 100$$

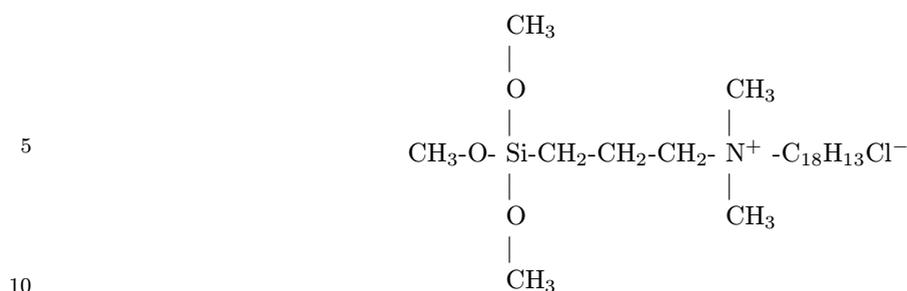
donde A es la cantidad por milímetro para que el frasco contenga el substrato tratado; B es la cantidad de tiempo de contacto cero por milímetro para que el frasco utilizado determine "A" antes de la adición del substrato tratado y C es la cantidad de tiempo de contacto cero por milímetro para el substrato de control no tratado.

La Prueba con Frasco Agitador anteriormente mencionada mide la actividad del substrato antimicrobiano. La prueba alternativa que se emplea a veces es la Técnica Gráfica sobre Placa de Agar que permite de nuevo medir la actividad del substrato antimicrobiano, según la cual muestras tratadas de tela se colocan en agar impregnado de *Klebsiella pneumoniae*. La actividad antimicrobiana se mide mediante la existencia de una zona de inhibición y difusibilidad en el agar.

También es posible medir la actividad de la solución antimicrobiana y esto se realiza de acuerdo con los procedimientos de la Prueba de Concentración Inhibitoria Mínima (MIC) en la cual se determina el nivel de producto químico requerido para inhibir el desarrollo de microorganismos en un sistema, empleando típicamente organismos como los *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae* y *Aspergillus niger*.

Una especie de organosilano y un compuesto amónico cuaternario organosilícico de acuerdo con la presente invención es el cloruro amónico de 3-(trimetoxi-silil)-propil-dimetil-octadecilo de fórmula:

60



Esta molécula compleja posee tres áreas activas. La presencia en la molécula del grupo alquilo alifático de cadena larga $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ que es apolar y similar al aceite, determina las propiedades hidrofóbicas/oleofílicas de la molécula. La molécula se sujeta ella misma a las superficies a través de la funcionalidad del metoxisilano que sirve de anclaje o acoplamiento, mientras que la parte funcional de la sal amónica cuaternaria de la molécula que está cargada de forma catiónica, lleva a cabo la función de destrucción antimicrobiana o de microorganismos.

Es esta disposición única y compleja que sitúa a los compuestos organosilícicos de la presente invención aparte de los materiales antimicrobianos orgánicos convencionales del arte anterior.

Los agentes antimicrobianos descritos aquí pueden emplearse de muchas formas y según muchos mecanismos de entrega, algunos de los cuales son aplicables al tratamiento presente. Por ejemplo, las soluciones con agua de los organosilanos pueden utilizarse como medio de entrega para el tratamiento. Los polvos tratados como los silicios, silicio en suspensión, talco, tierra de diatomeas y arena, son representativos de los particulados que pueden ser empleados para entregar los organosilanos. Los polvos solubles en agua pueden utilizarse también tales como el azúcar o el cloruro de aluminio y, de esta forma, la disolución del sustrato libera el organosilano para su acoplamiento a otro sustrato. Las soluciones de disolventes pueden utilizarse y tales soluciones de disolventes mantienen el organosilano bajo otra forma no hidrolizada. El propilén-glicol puede utilizarse también para entregar el organosilano y cuando se mezcla con agua y un surfactante, se forman microemulsiones. Los geles de las soluciones con agua del organosilano pueden prepararse añadiendo cloruro de sodio y los sustratos son tratados poniendo en contacto una superficie del sustrato con el gel. Los organosilanos pueden ser combinados con varios ácidos orgánicos para proporcionar una acción sinérgica y, tal como se observó anteriormente, los organosilanos pueden entregarse bajo la forma de emulsiones y microemulsiones.

Los ejemplos siguientes ilustran los conceptos de la presente invención.

Ejemplo I

Tres artículos textiles distintos fueron tratados en una lavadora de ropa MAYTAG de carga superior con un 0,75 por ciento en peso basado sobre el peso de las telas de TMS (cloruro amónico de 3-trimetoxisilil-propilo dimetil-octadecilo). Los artículos textiles eran un bulto de camisetas 100 por cien algodón mezcladas; sudaderas 50 por ciento acrílicas y 50 por ciento de algodón; y toallas 100 por cien algodón. Con el fin de asimilar solamente el ciclo de enjuague en la lavadora, no se empleó ningún detergente, y se siguió un protocolo especial de tratamiento en la lavadora. Se llenó la máquina, incluido el bulto de ropa, de agua a $65,6^\circ\text{C}$ (150°F). Se añadió el silano antimicrobiano y la lavadora fue sometida a agitación. Esto fue seguido de un ciclo de remojo, después del cual se quitó el agua de la máquina, se secó el bulto por centrifugación y se transfirió a un secador MAYTAG para ser secado. El porcentaje de reducción basado sobre la prueba antimicrobiana con Frasco Agitador señalado anteriormente ha sido determinado para cada categoría de tejido seco en el bulto. Se descubrió que el porcentaje de reducción era del 99,8 por ciento tanto para las camisetas como para los artículos de toalla, mientras que el porcentaje de reducción para las sudaderas era del 98,6 por ciento. Los resultados indican una actividad antimicrobiana excelente a una concentración relativamente alta del agente antimicrobiano de silano.

Ejemplo II

Con el fin de demostrar la eficacia de los agentes antimicrobianos de la presente invención como aditivos en el ciclo de enjuague a concentraciones relativamente bajas, se repitió el Ejemplo I, pero a escala de laboratorio. Se empleó un Tergitómetro pero se siguió un protocolo similar al protocolo del Ejemplo I para asimilar un tratamiento cíclico de enjuague de lavado de tejidos. Se sometieron a tratamiento unos tejidos todos de algodón en lugar de un bulto de artículos mezclados. En este ejemplo, se sometieron

ES 2 075 879 T3

a prueba unos niveles mucho más bajos de concentración del agente antimicrobiano TMS. Se añadió el agente antimicrobiano TMS como único aditivo y como aditivo en la mezcla con aminas no cuaternarizadas y cuaternarizadas. La amina no cuaternarizada era una amina simple sin ionización del nitrógeno. Cada amina ha sido sometida a prueba también como único aditivo y se empleó un control apropiado. Se utilizó la prueba antimicrobiana con Frasco Agitador para determinar la actividad antimicrobiana y el porcentaje de reducción que se determinó figura en el Cuadro I para cada una de las distintas categorías de combinaciones de aditivos en ciclo de enjuague empleadas en la operación de lavado asimilado.

El Cuadro muestra claramente que se obtuvo un sinergia entre el agente antimicrobiano TMS y la amina cuaternarizada a unos niveles bajos de concentración del aditivo. Así, se llevó a cabo una actividad antimicrobiana excelente como lo demuestra el porcentaje de reducción de 95,6 empleando una mezcla de ambos ingredientes. Con la relación indicada, esto equivale a aproximadamente el 0,008 por ciento en peso de TMS y el 0,001 por ciento en peso del BTC 2125 o niveles a los cuales ningún aditivo era eficaz como ingrediente único. La Armack Chemical Company dispone de la amina no cuaternarizada y Lonza, Inc., Fairlawn, New Jersey dispone de la amina cuaternarizada.

Cuadro I

Aditivo	Relación	Porcentaje en peso del nivel de tratamiento Activos totales	Porcentaje de reducción
ARQUAD ¹	—	0,001 0,01	0 30,4 ^A
TMS:ARQUAD ¹	5:1 5:1	0,001 0,01	2,4 2,6 ^A
BTC ² 2125	—	0,001 0,01	0 99,9 ^A
TMS:BTC ² 2125	5:1 5:1	0,001 0,01 ^B	0 95,6 ^A
TMS	—	0,001 0,01	8,4 0
Control	—	—	—

¹ = Una amina no cuaternarizada C₁₈H₃₇NH₃ y una marca de fábrica de Armour Hess Chemical Company.

² = Una amina cuaternarizada C₁₈H₃₇N⁺H₃Cl⁻ y una marca de fábrica de Onyx Chemical Company, Jersey City, New Jersey.

³ = Prueba con Frasco Agitador.

^A = Promedio de tres determinaciones.

^B = A la relación prescrita, es equivalente a aproximadamente el 0,008 por ciento en peso de TMS y el 0,001 por ciento en peso de BTC 2125; niveles a los cuales ninguno era eficaz estando solo.

En cuanto a la actividad de los compuestos de la presente invención, se ha descubierto que tales compuestos eran eficaces contra una cantidad de microorganismos, tales como las "BACTERIAS": Gram (-); *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Klebsiella oxytoca*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas fluorescens*, *Proteus mirabilis*, *Proteus vulgaris*, *Salmonella typhi*, *Salmonella typhimurium*, *Salmonella*

cholera suis, *Enterobacter cloacae*, *Enterobacter aerogenes*, *Morganella morganii*, *Aeromonas hydrophila*, *Citrobacter freundii*, *Citrobacter deversus*, *Serratia marcescens*, *Serratia liquifaciens*, *Xanthomonas campestris*, *Acinetobacter calcoaceticus*; Gram (+): *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Streptococcus mutans*, *Streptococcus pyogenes*, *Streptococcus fecalis*, *Micrococcus lutea*, *Bacillus* sp. (célula vegetativa); “Hongos”: *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus sydowi*, *Aspergillus versicolor*, *Aspergillus terreus*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium variabile*, *Penicillium funiculosum*, *Penicillium pinophilum*, *Poria placenta*, *Aureobasidium pullulans*, *Gloeophyllum trabeum*, *Chaetomium globosum*, *Trichoderma viride*, *Trichophyton mentagrophytes*; “Hongos” (levaduras): *Candida albicans*, *Candida pseudotropicalis*, *Saccharomyces cerevisiae*.

El tratamiento que se revela aquí puede llevarse a cabo con los compuestos amónicos cuaternarios de esta invención de por sí. A menudo, sin embargo, es recomendable extender los compuestos de esta invención incorporando dentro siloxanos sustituidos por hidrocarburos o halohidrocarburos de fórmula



donde R es un radical hidrocarburo o halohidrocarburo y a oscila entre 0 y 3. La incorporación de tales siloxanos no afecta en ningún modo la propiedad del compuesto amónico cuaternario de modo tal que las reivindicaciones de esta invención se interpretan para cubrir tanto la utilización de siloxano amónico cuaternario de por sí y mezclas o copolímeros de estos siloxanos con siloxanos sustituidos por hidrocarburo o siloxanos sustituidos por halohidrocarburo.

Por ejemplo, las superficies pueden ser tratadas con una solución acuosa de una mezcla de 10 moles de monometil-trimetil-silano y 1 mol de



Se ha descubierto también que las combinaciones de 1 mol de



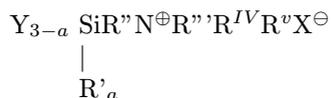
y° 0,5 mol de 3-cloro-propil-trimetoxi-silano produce recubrimientos eficaces de siloxano. La utilización de los expansores de siloxano de hidrocarburo y halohidrocarburo proporciona a menudo tratamientos superficiales más baratos, más duraderos, más oleofílicos o oleofóbicos, que el siloxano cuaternario puro.

Se evidenciará a partir de lo anterior que pueden realizarse muchas otras variaciones y modificaciones en los compuestos, composiciones y métodos descritos aquí sin alejarse de las características y conceptos esenciales de la presente invención. En consecuencia, debe entenderse claramente que las formas de la invención descrita aquí son sólo ejemplos y no pretenden limitar el alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

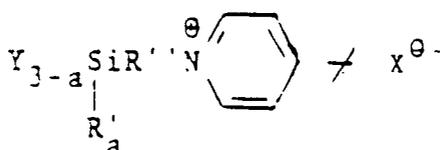
1. Un método de tratamiento de tejidos en una operación de lavado de tejidos que incluye un ciclo de lavado seguido de un ciclo de enjuague con el fin de eliminar el olor provocado por un desarrollo microbiano, **caracterizado** por la adición de una cantidad antibacteriana eficaz de un compuesto amónico cuaternario organosilícico y al menos un compuesto amónico cuaternario no orgánico-silícico según una relación de 5:1 al ciclo de enjuague de la operación de lavado que contiene el tejido para destruir las bacterias y hongos que provocan el olor, siendo el compuesto amónico cuaternario organosilícico un organosilano de fórmula seleccionada a partir del grupo compuesto de

10



15

y



20

25

donde, en cada fórmula,

30

Y es R o RO donde cada R es un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o de hidrógeno;

a tiene un valor de 0, 1 ó 2;

R' es un radical metilo o etilo;

35

R'' es un grupo alquileo de 1 a 4 átomos de carbono;

R''' R^{IV} y R^V son seleccionados cada uno independientemente de un grupo compuesto de radicales alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, -CH₂C₆H₅, -CH₂CH₂OH, -CH₂OH y -(CH₂)_xNHC(O)R^{vi}, donde x tiene un valor desde 2 hasta 10 y R^{vi} es un radical perfluoro-alquilo que posee desde 1 hasta 12 átomos de carbono; y

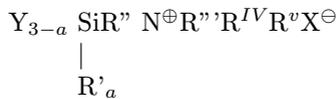
40

X es cloruro, bromuro, fluoruro, yoduro, acetato o tosilato.

45

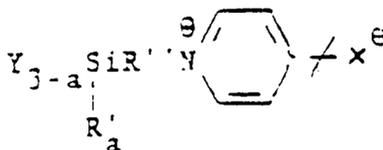
2. Una composición de aditivos de lavado de tejidos en un ciclo de enjuague que comprende una mezcla de al menos un compuesto amónico cuaternario no organosilícico y al menos un compuesto amónico cuaternario organosilícico, siendo el compuesto amónico cuaternario organosilícico un organosilano de fórmula seleccionada a partir del grupo compuesto de:

50



55

y



60

donde, en cada fórmula,

Y es R o RO donde cada R es un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o de hidrógeno;

\underline{a} tiene un valor de 0, 1 ó 2;

R' es un radical metilo o etilo;

R'' es un grupo alquilenos de 1 a 4 átomos de carbono;

R''', R^{IV} y R^V son seleccionados cada uno independientemente de un grupo compuesto de radicales alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, -CH₂C₆H₅, -CH₂CH₂OH, -CH₂OH y -(CH₂)_xNHC(O)R^{vi}, donde x tiene un valor desde 2 hasta 10 y R^{vi} es un radical perfluoro-alquilo que posee desde 1 hasta 12 átomos de carbono; y

X es cloruro, bromuro, fluoruro, yoduro, acetato o tosilato.

caracterizada porque el organosilano y el compuesto amónico cuaternario orgánico están presentes cada uno en la mezcla en una relación de 5:1.

3. El método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el organosilano y el compuesto amónico cuaternario orgánico son añadidos al ciclo de enjuague en una cantidad del 0,01 por ciento en peso de la mezcla basado en el peso del tejido.

4. El método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el organosilano es añadido al ciclo de enjuague bajo la forma de una emulsión que contiene el ingrediente activo del organosilano.

5. El método según la reivindicación 4, **caracterizado** porque la emulsión es una microemulsión que tiene un tamaño promedio de partículas < 0,15 micrómetros.

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.
