

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 541**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/08** (2006.01)  
**C08G 18/12** (2006.01)  
**C08G 18/48** (2006.01)  
**C08G 18/61** (2006.01)  
**C08G 18/66** (2006.01)  
**C08G 18/67** (2006.01)  
**C08G 18/81** (2006.01)  
**C09D 175/16** (2006.01)  
**C08F 290/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01951005 .6**  
96 Fecha de presentación: **09.07.2001**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1311572**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.05.2003**

54 Título: **Composiciones de poliuretano biocidas y método de uso**

30 Prioridad:  
**27.07.2000 US 626026**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.04.2012**

73 Titular/es:  
**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY  
3M CENTER P.O. BOX 33427  
ST. PAUL MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:  
**SENGUPTA, Ashok;  
JACOBS, Jeffrey L.;  
SCHOLZ, Matthew T. y  
TAUTVYDAS, Kestutis J.**

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

ES 2 379 541 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

Composiciones de poliuretano biocidas y método de uso

La presente invención se refiere a composiciones poliméricas que comprenden un polímero de poliuretano activo como biocida que tiene grupos amonio cuaternario colgantes, que pueden ser aplicadas a una superficie para inhibir el crecimiento de microorganismos tales como bacterias Gram positivas y Gram negativas, hongos y algas.

El control de microorganismos tales como bacterias, moho y algas en ambientes húmedos o sobre superficies húmedas ha sido un asunto importante desde hace tiempo. Se han utilizado composiciones biocidas que contenían fenoles, yodo, o compuestos de amonio cuaternario y metales pesados tales como estaño y mercurio, pero éstas adolecen del inconveniente de carecer de permanencia y, para mantener la protección, deben ser aplicadas de nuevo periódicamente. Además, muchos de estos compuestos son tóxicos para formas de vida superiores. En la bibliografía de patentes, Oakes et al., patente de EE.UU. número 5,061,485 y Patel et al., patente de EE.UU. número 5,585,407, han descrito revestimientos poliméricos que incorporan un biocida que es liberado lentamente cuando la superficie revestida resulta humedecida. Generalmente, los revestimientos están constituidos por copolímeros de acrilato que tienen grupos funcionales para mejorar la calidad del revestimiento o para facilitar su retirada. Aunque se prolonga la duración de la protección, el biocida es lixiviado de estos revestimientos y hay que renovar periódicamente el revestimiento para mantener sus propiedades biocidas. Además, si en superficies al exterior, tales como fieltros o tablas para tejados, se emplean revestimientos con compuestos antimicrobianos que pueden ser liberados, la sustancia antimicrobiana puede ser liberada al medio ambiente, con potenciales efectos adversos para la flora y fauna deseables.

Se han realizado diversos intentos para superar estas deficiencias, enlazando químicamente la sustancia activa sustancia antimicrobiana al revestimiento polimérico. Nohr et al., patente de EE.UU. número 5,569,732, y Gettings et al., patente de EE.UU. número 5,013,459, han descrito polímeros de polisiloxano que tienen sales de amonio cuaternario colgantes. Los polímeros descritos en estas patentes han sido aplicados a fibras, tejidos no tejidos y superficies de vidrio o cerámicas. Sheldon et al., patente de EE.UU. número 4,532,128, han descrito polímeros y copolímeros de vinilbenceno que tienen grupos de sal de amonio cuaternario para uso con diversos productos para cuidado médico y personal.

Nurdin et al., *Journal of Applied Polymer Science*, volumen 50, 651 (1993), han descrito revestimientos de poliuretano que tienen propiedades biocidas.

Los poliuretanos habían sido preparados a partir de polibutadienos dihidroxi-telequéricos a los cuales se habían injertado (amonio cuaternario)tetrametildisiloxanos antes de formar el polímero de uretano. Los poliuretanos de Nurdin et al. están muy funcionalizados y forman materiales reticulados, termoendurecibles. De manera similar, Wang y Lin, *Journal of Polymer Research*, volumen 5, 177 (1998), han descrito acabados antimicrobianos para tejidos, preparados a partir de poliuretanos a los cuales se han unido (amonio cuaternario)-siloxanos a través de epíclorhidrina injertada en la cadena de polímero. Wang y Lin usan dimetilformamida para formar disoluciones con el fin de aplicar sus poliuretanos a un sustrato. En estas referencias se utilizan químicas bastante complejas y relativamente caras para unir grupos de amonio cuaternario a un polímero de poliuretano.

Imazato et al., patentes de EE.UU. números 5,408,022 y 5,494,987, describen composiciones polimerizables que tienen monómeros de acrilato con grupos amonio cuaternario colgantes. Las composiciones de Imazato proporcionan un polímero antimicrobiano no liberable útil para ser aplicado a la superficie de artículos médicos, en general, y como material restaurador para caries dental, en particular. Se describen diversas composiciones de copolímero reticulable. Como agente reticulante difuncional para los polímeros de acrilato se utiliza un poliuretano que tiene un grupo acrilato en cada uno de los extremos de su molécula, y permite que se puedan variar propiedades de los polímeros de acrilato, tales como dureza, resistencia mecánica, y resistencia térmica del polímero antimicrobiano de acuerdo con los requisitos del uso pretendido. Estos materiales tienen sus grupos terminales completamente protegidos. Debido a la química que se ha descrito, estas composiciones no forman una dispersión acuosa y, cuando son aplicadas como revestimiento, se curan o polimerizan sobre la superficie.

Stovicek, patente de EE.UU. número 5,084,096, describe composiciones para revestimiento activas como biocidas que tienen grupos amonio cuaternario colgantes, para tratar superficies sumergidas en agua de mar, materiales de construcción destinados para el uso en exteriores, superficies medioambientales en instalaciones para cuidados sanitarios, y para el tratamiento de los conductos en sistemas de calefacción, ventilación y aire acondicionado (en inglés, "HVAC"). Se describen composiciones para revestimiento que incorporan unidades repetidas de un monómero de diol que tiene un grupo alquil- o arilalquil-amonio cuaternario unido directamente a través de un grupo alquileo a la cadena principal de polímeros de poliéster, poliéter, y poliuretano. Los monómeros de diol tienen una utilidad limitada con respecto a la formación de polímero, lo que a su vez limita la capacidad para modificar las propiedades de los revestimientos de polímero.

Los polímeros de la presente invención son relativamente fáciles de preparar en forma pura con un bajo nivel de material extraíble residual, y preferiblemente sin material extraíble residual en absoluto. La técnica anterior no

enseña composiciones de poliuretano para revestimiento que tengan grupos cuaternarios biocidas inmovilizados o enlazados, y que posean la capacidad añadida de modificar la estructura del polímero con el fin de adaptar las propiedades del revestimiento a usos particulares. Además, la técnica anterior no enseña polímeros de poliuretano formadores de película que tengan grupos polímeros unidos covalentemente, derivados de la polimerización de monómeros vinílicos que al menos en parte comprenden grupos de amonio cuaternario biocidas. Aún más, la técnica anterior no enseña composiciones de poliuretano para revestimiento que tengan grupos amonio cuaternario biocidas enlazados, que puedan formar dispersiones o soluciones acuosas, eliminando así la necesidad de utilizar disolventes potencialmente inflamables y tóxicos.

Al describir aspectos de la invención, algunos términos tendrán el significado que se define en la presente memoria.

10 "Hidrógeno activo" se refiere a un resto (un compuesto o un grupo funcional) que presenta actividad significativa según el ensayo de Zerewitnoff descrito por Woller en el *Journal of the American Chemical Society*, volumen 49, página 3181 (1927). Son ilustrativos de tales restos con hidrógeno activo los grupos hidroxilo, aminas primarias y secundarias, mercaptanos y similares. Un único compuesto puede tener múltiples hidrógenos activos, del mismo grupo funcional o de diferentes grupos funcionales.

15 "Prolongador de cadena", tal como se emplea en la presente memoria, significa un compuesto con varios hidrógenos activos que tiene una funcionalidad de aproximadamente 2 a 4, más preferiblemente de 2 a 3, y muy preferiblemente aproximadamente 2, y que en general tiene un peso molecular de aproximadamente 30 a 2000, preferiblemente de 30 a 1000. Son prolongadores de cadena preferidos los alcoholes polifuncionales, aminas, o hidrazidas de ácido carboxílico. "Prolongación de cadena" es sinónimo de "extensión de cadena".

20 "Poliol" y "compuesto con varios hidrógenos activos" se refieren a compuestos polifuncionales que tienen más de un resto de hidrógeno activo capaz de reaccionar con un resto isocianato.

"Monol" se refiere a un compuesto que tiene un único resto de hidrógeno activo capaz de reaccionar con un resto de isocianato para formar un resto de metano, urea, tiouretano, tiourea, o similar. Debe señalarse que el compuesto es "monofuncional" con respecto a su reactividad hacia isocianato. Por tanto, compuestos tales como el acrilato de hidroxietilo, que tiene dos grupos reactivos (vinilo e hidroxilo) de los cuales sólo uno es reactivo con isocianato, también son denominados monofuncionales.

"Poliuretano" se refiere en general al producto de reacción de un poliisocianato y un poliol.

30 Los términos "dispersado" o "dispersión", tal como se emplean en la presente memoria, significan generalmente un sistema bifásico en donde una fase comprende partículas finamente divididas distribuidas en el seno de una segunda fase, que es la sustancia mayoritaria. Las partículas son la fase dispersa o interna, y la sustancia mayoritaria es la fase continua o externa. En esta invención, la fase continua es agua o una mezcla acuosa. Con el término "dispersión" se quiere significar también que no necesariamente todo el polímero de poliuretano tiene que ser insoluble en agua; al menos parte del polímero puede ser soluble en la fase continua.

35 Los términos "biocida" y "antimicrobiano" se refieren a la capacidad de cualquier composición contemplada por la invención para inhibir el crecimiento de,

o exterminar, microorganismos tales como, sin limitación, bacterias, hongos, moho, y algas.

"Disolución", tal como se emplea en la presente memoria, se refiere a materiales que son solubles en la fase de disolvente, de manera que forman una única fase homogénea.

"Sustrato" se refiere a cualquier superficie a la cual se aplica un composición contemplada por la invención.

40 "Colgante" se refiere a restos unidos por enlace covalente a cualquier polímero de poliuretano contemplado por la invención.

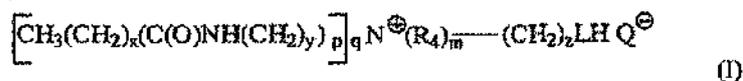
La expresión "compuesto vinílico de poliol", tal como se emplea en la presente memoria, se refiere a un compuesto único que es portador al mismo tiempo de vinilo y de al menos dos grupos funcionales con hidrógeno activo.

45 La expresión "compuesto vinílico de monol", tal como se emplea en la presente memoria, se refiere a un compuesto único que tiene un único grupo con hidrógeno activo y al menos un grupo vinilo ( $\text{CH}_2\text{-CH-}$ ).

La expresión "película autosoportante" significa que, si se seca la composición sobre una lámina desprendible que tenga una energía superficial adecuadamente baja, cuando se desprende de la lámina desprendible la película así formada, ésta es capaz de soportar su propio peso.

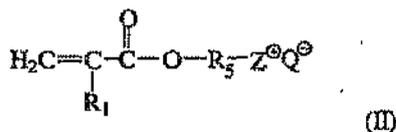
50 La presente invención proporciona una composición polimérica que comprende un polímero de poliuretano derivado de un compuesto de poliisocianato y un compuesto con varios hidrógenos activos, teniendo dicho poliuretano desde 1000 g de polímero por equivalente hasta 22000 g de polímero por equivalente, de grupos amonio antimicrobianamente activos, unidos por enlace covalente, colgantes respecto al polímero de poliuretano en una posición terminal

y/o como una cadena lateral a lo largo de la cadena principal del polímero de poliuretano, en donde el grupo amonio antimicrobianamente activo se deriva de un compuesto de la fórmula (I):



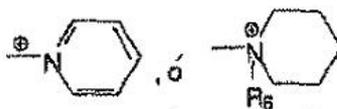
en la cual:

- 5 m vale 1 ó 2;  
 p vale 1;  
 y q = 1 ó 2 siempre que sea m+q = 3;  
 x vale de 6 a 20;  
 y vale 2-8;  
 10 z vale 2-10;  
 L es O, S, NR<sub>5</sub> ó NH; en donde R<sub>5</sub> es alquilo C<sub>1-4</sub> o bencilo;  
 cada R<sub>4</sub> es, de manera independiente, alquilo C<sub>1-4</sub>, fenilo o aralquilo C<sub>6-18</sub>; y  
 Q<sup>⊖</sup> es halógeno, alquilsulfato, carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfonato o fosfato;  
 o bien  
 15 un compuesto de alquilaminoacrilato de la fórmula (II):



en la cual:

- R<sub>1</sub> es H ó CH<sub>3</sub>  
 R<sub>5</sub> es un alquilenos C<sub>2-18</sub>;  
 20 Q<sup>⊖</sup> es un halógeno, alquilsulfato, alquilsulfonato o alquilcarboxilato;  
 Z<sup>⊕</sup> es -N<sup>⊕</sup>(R<sub>4</sub>)<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, -N<sup>⊕</sup>R<sub>4</sub>(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,



en donde:

- R<sub>3</sub> es alquilo C<sub>8-20</sub>, bencilo, o bencilo sustituido; y  
 25 R<sub>6</sub> es H o alquilo C<sub>1-4</sub>.

Las composiciones poliméricas insolubles en agua preferidas de la presente invención son capaces de formar una película autosoportante.

- 30 En otra realización, la invención se refiere también a un método para prevenir el crecimiento de microorganismos sobre un sustrato, que comprende revestir el sustrato con una dispersión acuosa de un polímero biocida de poliuretano que comprende una composición de poliuretano de acuerdo con la invención.

En otra realización, la invención proporciona un artículo que comprende un sustrato revestido con la composición polimérica de acuerdo con la invención.

Los polímeros de poliuretano de la presente invención pueden ser aplicados a un sustrato con el fin de proporcionar protección duradera contra el crecimiento de microbios tales como bacterias, moho, hongos y algas. Los polímeros de poliuretano antimicrobianos preferidos son dispersables o solubles en agua, y pueden ser aplicados tanto en forma de una disolución acuosa como, preferiblemente, en forma de una dispersión acuosa. Como alternativa, pueden ser aplicados en forma de dispersión o solución desde sistemas de disolvente puros o mixtos. Algunas composiciones insolubles en agua de la invención pueden ser aplicadas a un sustrato, y al secarse formarán películas poliméricas adherentes protectoras. Las dispersiones son capaces de formar películas a temperatura ambiente. El tiempo que transcurre hasta que las películas dejan de ser pegajosas (es decir, el tiempo tras el cual las películas no transfieren masa alguna y no presentan tacto pegajoso cuando se tocan levemente con el dedo) depende de la temperatura, de la humedad y del grosor de las películas. Los revestimientos que se secan formando películas delgadas, de aproximadamente 0.06 mm de grosor, dejan de ser pegajosas en el transcurso de una hora, mientras que los revestimientos que forman películas gruesas, de aproximadamente 0,14 mm de grosor, dejan de ser pegajosas en el transcurso de una hora y media, en una humedad en torno a 50%, y a 25°C. Las películas poliméricas insolubles en agua son resistentes a la abrasión, y presentan una excelente adhesión a una amplia variedad de sustratos, entre ellos madera, metal, cerámica, fibras y tejidos, sin perjudicar su aspecto.

Los polímeros de poliuretano deben sus propiedades antimicrobianas a una cantidad eficaz de grupos amonio cuaternario antimicrobianamente activos unidos por enlace covalente, colgantes respecto al polímero de poliuretano, sea en posición terminal o como cadenas laterales a lo largo de la cadena principal del polímero de poliuretano. En otra realización, los grupos amonio cuaternario colgantes pueden estar en las posiciones terminales. Aún en otra realización, los grupos amonio cuaternario antimicrobianos pueden presentarse como cadenas laterales a lo largo de la cadena principal del polímero de poliuretano, y también en las posiciones terminales. Los polímeros pueden ser lineales o ramificados, y pueden tener grupos funcionales adicionales tales como polioles aromáticos, alcanopoliols, polisiloxano-poliols, a fin de mejorar la resistencia hidrolítica y la adhesión. En los polímeros de poliuretano se pueden incorporar grupos catiónicos o no iónicos, y combinaciones de los mismos, para ayudar a la dispersabilidad en agua. Se prefieren las dispersiones acuosas porque contienen una cantidad pequeña o nula de disolventes orgánicos que podrían aportar sustancias volátiles que tengan un efecto adverso sobre la calidad del aire y sobre las personas que hacen uso de la invención.

En algunas realizaciones, los grupos amonio cuaternario están unidos por enlace covalente a cadenas principales poliméricas insolubles en agua, lo que hace que el agente antimicrobiano no sea lixiviado y, de este modo, proporcione una protección antimicrobiana persistente a una superficie a la cual sea aplicado. Ello elimina la necesidad de reponer periódicamente la sustancia antimicrobianamente activa durante la vida del revestimiento. Además, al inmovilizar la sustancia antimicrobiana como parte del revestimiento, durante el uso no se produce liberación de sustancias potencialmente nocivas para el entorno. Ello es particularmente deseable si el revestimiento se utiliza en exteriores o si un uso particular hace que resulte probable el contacto con seres humanos u otras formas de vida superiores.

Los polímeros de poliuretano se preparan de la manera más conveniente

formando un prepolímero de poliuretano a partir de poliisocianatos y compuestos con varios hidrógenos activos, cuya cadena se prolonga con el fin de aumentar su peso molecular. Los compuestos con hidrógeno activo pueden incluir compuestos de amonio cuaternario que tengan uno o más grupos hidroxilo, un monol vinílico, o un poliols vinílico. Los prepolímeros que tienen grupos vinílicos colgantes pueden ser ulteriormente polimerizados con un monómero vinílico que tenga funcionalidad de amonio cuaternario antimicrobiano, así como con otros monómeros vinílicos que no contengan amonio cuaternario. En realizaciones preferidas el prepolímero de poliuretano está parcialmente protegido en sus grupos terminales (es decir, ha sido sometido a una terminación de cadena) por reacción con un compuesto que comprende un grupo amonio cuaternario antimicrobiano. Más arriba se han definido grupos amonio cuaternario antimicrobianos adecuados. El peso molecular del prepolímero de poliuretano ha sido incrementado por reacción de grupos isocianato remanentes, con un prolongador de cadena. La prolongación de cadena puede producirse antes de, después de, o simultáneamente a la incorporación del grupo amonio cuaternario. Los prolongadores de cadena preferidos incluyen compuestos con varios hidrógenos activos tales como ácidos dihidrazido-dicarboxílicos, polioles, y poliaminas.

La presente invención contempla también un método para evitar el crecimiento de microorganismos sobre un sustrato que comprende aplicar al sustrato una dispersión acuosa de un polímero biocida de poliuretano que comprende grupos amonio cuaternario biocidas unidos por enlace covalente y colgantes respecto al polímero tal como se describe en la presente memoria.

A continuación se describirán en detalle las realizaciones preferidas de la

invención con los componentes de las composiciones poliméricas. Los polímeros se clasifican con frecuencia, según su método de polimerización, en polímeros del tipo de crecimiento por etapas o del tipo de adición. La polimerización

por adición tiene lugar por reacciones de adición en cadena de monómeros insaturados en los cuales el locus de polimerización es un centro activo que se propaga, situado en un número relativamente pequeño de cadenas de polímero en crecimiento. Cuando una cadena de polímero en crecimiento alcanza un peso molecular característico de tal reacción particular de polimerización, la polimerización de esa cadena termina y se inicia una nueva cadena. Un compuesto vinílico normalmente forma polímeros mediante polimerización por adición. La polimerización por crecimiento en etapas, por otra parte, tiene lugar mediante reacciones escalonadas, e implica a todas las cadenas de polímero, que crecen simultáneamente. Se forman dímeros, trímeros, tetrámeros, etc., y sólo tardíamente en la reacción se consigue un polímero de alto peso molecular. Los polímeros de poliuretano se forman típicamente por una polimerización en etapas entre un compuesto de poliisocianato y un compuesto de poliol. Esta característica proporciona una flexibilidad considerable a la hora de elegir monómeros y su orden de adición con el fin de impartir propiedades deseables al polímero final. Se pueden formar polímeros con propiedades que varían en gran medida, desde materiales duros muy resistentes a la abrasión hasta productos blandos y elásticos, así como polímeros que abarcan desde solubles en agua hasta extremadamente insolubles en agua.

La invención reivindicada proporciona composiciones de poliuretano que tiene grupos amonio cuaternario antimicrobiano unidos por enlace covalente al polímero. Los grupos amonio cuaternario antimicrobianos han sido definidos más arriba, y están unidos a la cadena principal de poliuretano, o bien en las posiciones terminales a través del empleo de monoles que comprenden grupos amonio cuaternario, o bien en las posiciones terminales a través del empleo de monoles vinílicos hechos reaccionar en las posiciones terminales, que después han sido polimerizados por adición con un compuesto que comprende tanto un grupo insaturado polimerizable como un grupo amonio cuaternario antimicrobiano, o bien como cadenas laterales a lo largo de la cadena principal del poliuretano a través del empleo de polioles vinílicos que se han hecho reaccionar para incorporarlos a la cadena principal de poliuretano y que han sido hechos polimerizar por adición con un compuesto que comprende tanto un grupo insaturado polimerizable como un grupo amonio cuaternario antimicrobiano, o combinaciones de los mismos. Un especialista en la técnica es capaz de elegir el método o mecanismo de polimerización con el objetivo de variar las propiedades físicas del revestimiento polimérico. Así, se pueden seleccionar el método o el mecanismo de polimerización con el fin de adaptar las propiedades del poliuretano a los requisitos específicos del uso final, manteniendo al mismo tiempo la eficacia biocida.

Sin pretender quedar atados por la teoría, los inventores creen actualmente que el hecho de situar los grupos amonio cuaternario colgantes con respecto a la cadena principal del poliuretano es responsable al menos en parte del nivel sorprendentemente elevado de actividad antimicrobiana de la presente invención.

Por ejemplo, en un esquema de reacción contemplado por la invención reivindicada, se forma un prepolímero convencional que tiene grupos terminales isocianato, a partir de un poliisocianato y un poliol. La proporción de equivalentes de isocianato a equivalentes de hidrógeno activo es generalmente mayor que 1,6, preferiblemente mayor que 1,8 y muy preferiblemente mayor que 1,9. Algunas aplicaciones pueden tener una proporción de equivalentes de isocianato respecto a hidrógeno activo de 2,0 o tan elevada como 3,0 o más. Para aplicaciones en las cuales se desea un menor módulo y/o flexibilidad y alargamiento superiores, la proporción de equivalentes se mantiene generalmente más baja, por ejemplo menos de 2,5, más preferiblemente menos de aproximadamente 2,2, y muy preferiblemente menos de aproximadamente 2,0. Para materiales con elevado alargamiento y muy flexibles, la proporción puede ser tan baja como 1,8 o menos. Para aplicaciones en las cuales sean deseables revestimientos más duros, se prefiere una proporción superior a aproximadamente 2,5. En algunas realizaciones se hace reaccionar un compuesto de monol que contiene un grupo amonio cuaternario biocida, con al menos una parte de los grupos isocianato reactivos del prepolímero, siendo la proporción de equivalentes de grupos isocianato a grupos monol mayor que uno. Los prepolímeros que tienen grupos amonio cuaternario biocidas colgantes a los mismos pueden ser combinados con compuestos prolongadores de cadena, a fin de proporcionar polímeros de poliuretano capaces de formar revestimientos para superficies.

En otro esquema de reacción contemplado por la invención reivindicada, nuevamente se prepara un prepolímero de acuerdo con métodos convencionales. Un compuesto de poliol que tiene una funcionalidad vinílica es hecho reaccionar con los grupos isocianato en exceso del prepolímero a fin de proporcionar grupos vinílicos colgantes a lo largo de la cadena principal del polímero que sean capaces de ulterior reacción con un monómero vinílico que tenga un grupo amonio cuaternario biocida. Se puede prolongar la cadena del poliuretano resultante, a fin de proporcionar un polímero de poliuretano con propiedades biocidas.

En aún otro esquema de reacción contemplado por la invención reivindicada, un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato tal como se ha descrito antes es hecho reaccionar con un compuesto de monol que tiene funcionalidad vinílica. El monol vinílico se agrega a los extremos de la cadena principal de poliuretano (es decir, protege los extremos) para proporcionar una funcionalidad vinílica capaz de una reacción ulterior con monómeros vinílicos tales como monómeros vinílicos que tienen un grupo amonio cuaternario antimicrobiano. Cuando se emplean isocianatos difuncionales y dioles junto con prolongadores de cadena difuncionales, la cantidad de monol se expresa convenientemente como la relación entre hidrógeno activo presente en el monol e isocianato presente en el prepolímero con funcionalidad isocianato (sin prolongación de cadena). En este caso, la cantidad de monol es inferior a 40% en moles, preferiblemente inferior a 25% en moles, y muy preferiblemente inferior a 20% en moles del prepolímero con funcionalidad isocianato presente. Sin embargo, para asegurar grupos vinílicos suficientes para la

unión de grupos amonio cuaternario antimicrobianos, la cantidad de monol vinílico es preferiblemente superior a 2,5% en moles, más preferiblemente superior a 5% en moles y muy preferiblemente superior a aproximadamente 10% en moles del prepolímero con funcionalidad isocianato.

En otro esquema de reacción contemplado por la invención reivindicada, un compuesto de polioli que tiene funcionalidad vinílica es hecho reaccionar con un poliisocianato para formar un prepolímero de poliuretano que tiene grupos isocianato en exceso. Se puede añadir un monol que tiene un grupo amonio cuaternario a al menos una parte de los grupos isocianato residuales. Este polímero intermedio tiene funcionalidad vinílica que puede ser combinada con un compuesto de amonio cuaternario que tenga funcionalidad vinílica a través de la polimerización por adición. Se puede prolongar la cadena del poliuretano con funcionalidad isocianato resultante, a fin de proporcionar un polímero de poliuretano con propiedades biocidas. Hay que señalar que el paso de prolongación de cadena puede ser realizado antes o después de la polimerización vinílica. Los inventores actualmente prefieren llevar a cabo el paso de la prolongación de cadena seguido de la reacción de polimerización vinílica.

Otras numerosas variaciones de la composición, características y ventajas de la presente invención se harán fácilmente evidentes de la siguiente descripción de materiales, los ejemplos, y las reivindicaciones.

#### Polímeros de poliuretano

Los polímeros de poliuretano son el producto de reacción de un polioli o mezcla de polioles con un poliisocianato o una mezcla de poliisocianatos. Los polímeros de poliuretano se puede formar en uno o más pasos de reacción. Si se emplean múltiples pasos, se forma inicialmente un prepolímero con funcionalidad isocianato que puede experimentar ulterior reacción con los mismos o diferentes polioles o monoles a fin de proporcionar polímeros de poliuretano adecuados como revestimientos protectores. Los inventores reconocen también la posibilidad de formar un prepolímero con funcionalidad de hidrógeno activo seguida de reacción con los mismos o diferentes isocianatos a fin de formar el polímero de poliuretano. Los polioles y monoles incorporados en el prepolímero pueden tener funcionalidades adicionales tales como un grupo amonio cuaternario antimicrobiano o un grupo vinílico adecuado para una reacción ulterior. La descripción de materiales siguiente es ilustrativa de materiales adecuados para preparar prepolímeros de poliuretano y polímeros de la invención.

Los poliisocianatos apropiados incluyen compuestos orgánicos que contienen al menos dos grupos isocianato libres. Se emplean preferiblemente diisocianatos de la fórmula  $D(NCO)_2$  en donde D designa un grupo hidrocarbonado alifático con 4 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado cicloalifático con 6 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático con 6 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarbonado aralifático con 7 a 20 átomos de carbono. Son preferidos diisocianatos (así como compuestos con varios hidrógenos activos, difuncionales) a fin de asegurar que las formulaciones de polímero finales sean capaces de formar películas al secar. Si la densidad de reticulación es demasiado elevada, la formación de película no es posible. Al secar (cuando se elimina el disolvente), las composiciones de polímero en disolución o en dispersión preferidas coalescen lo suficiente para formar una película autoformada a temperaturas inferiores a 50 °C y preferiblemente a temperaturas inferiores a aproximadamente 30 °C. Las composiciones de polímero más preferidas son capaces de formar una película autosoportante a la temperatura ambiente (23-25 °C). De manera característica, estos materiales preferidos son generalmente polímeros termoplásticos. Tal como se emplea en la presente memoria, el término "autosoportante" significa que, si se seca la composición sobre una lámina desprendible que tenga una energía superficial adecuadamente baja, cuando se desprende de la lámina desprendible la película así formada, ésta es capaz de soportar su propio peso.

Los ejemplos de diisocianatos preferidos incluyen tetrametilendiisocianato, hexametildiisocianato (HDI), dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianatociclo-hexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano (H12 MDI), 4,4'-diisocianato-2,2-diciclohexil-propano, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno (TDI), 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), m- y p-xililendiisocianato,  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametil-m- y

p-xililendiisocianato y mezclas de estos compuestos. Los diisocianatos especialmente preferidos incluyen IPDI, H12 MDI, HDI, TDI y MDI. Los diisocianatos más preferidos incluyen IPDI y H12 MDI.

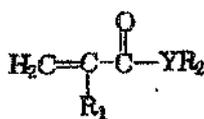
Los poliisocianatos apropiados incluyen también triisocianatos tales como 1,3,5-triisocianatociclohexano-s-triona, derivados de isocianurato y biuret de HDI y H12 MDI, así como isocianatos aromáticos polímeros tales como materiales PAPI™ de Dow Chemical, Midland, MI.

Los polioles apropiados para la reacción con poliisocianatos, con el fin de

formar prepolímeros de poliuretano, son compuestos con varios hidrógenos activos, monómeros o polímeros. Los polioles preferidos son alcoholes polifuncionales. Los polioles útiles para preparar el prepolímero de poliuretano tienen un intervalo de pesos moleculares de 62 a 10.000, preferiblemente de 200 a 5000 y muy preferiblemente de 400 a 3000.

Los polioles monoméricos incluyen dioles, trioles y alcoholes con funcionalidad hidroxílica superior. Los ejemplos de polioles monómeros preferidos incluyen etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3--propanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, glicerol, 1,1,1-trimetilol-etano, 1,1,1-trimetilolpropano, y similares.

- 5 Los polioles polímeros incluyen los poliésteres polihidroxílicos, poliéteres, policarbonatos, poliacrilatos, polilactonas y policarbinoles de silicona dentro del intervalo de pesos moleculares de 100 a 4.000 conocido en la química de poliuretanos. Preferiblemente, los compuestos de poliéster de este tipo se pueden obtener de una manera conocida por reacción de ácidos polibásicos, en particular ácidos dibásicos tales como ácido adípico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácidos dímeros y/o ácido hexahidroftálico con cantidades en exceso de alcoholes polihidroxílicos, preferiblemente alcoholes dihidroxílicos del tipo antes mencionado, o mediante la alcoxilación de moléculas de partida apropiadas tales como agua, amoníaco o anilina, o los alcoholes polihidroxílicos que se mencionan a continuación, con óxidos de alquileo tales como óxido de etileno y/u óxido de propileno. Los polioles polímeros ilustrativos incluyen polioxiálquilen-polioles tales como poliglicoles CARBOWAX disponibles de Union Carbide, Corp., poli(oxitetrametilen)dioles tales como polioles POLYMEG disponibles de Quaker Oats Company; poliéster-polioles tales como polioxietilen-adipatos MULTRON disponibles de Bayer, Corp., policarbonato-dioles de Stahl, MA, USA y policaprolactona-polioles tales como polioles PCP de Union Carbide, Corp. Un poliéster-poliol particularmente preferido para el uso en la presente invención es el STEPANPOL PH-56 de Stepan Company. Son poliéteres particularmente preferidos los poli(oxitetrametilen)glicoles comercializados bajo la marca TERATHANE de E.I. du Pont, Corp.
- 10 Para proporcionar resistencia a la hidrólisis, se deben seleccionar polioles que sean hidrolíticamente estables tales como poliéter- y polisiloxano-polioles, así como polioles basados en cadenas principales poliolefínicas. Se pueden emplear poliéster-polioles que sean hidrolíticamente resistentes tales como los que están basados en subunidades hidrófobas (polioles Priplast de Unichema), los basados en ácido isoftálico, así como policaprolactona-polioles. Otros polioles son polibutadieno-polioles hidrogenados, poliéter-dioles fluorados, silicona-dioles.
- 15 Los polioles pueden tener una funcionalidad vinílica. La reacción de un poliol vinílico y un poliisocianato da como resultado un polímero de poliuretano que tiene grupos funcionales vinílicos colgantes. Un especialista en la técnica comprenderá que los grupos funcionales vinílicos incluyen una diversidad de estructuras químicas, entre ellas sistemas alílicos, acrílicos, estirénicos y similares. Son contemplados por la invención reivindicada poli(ol)-ésteres y -amidas de glicerol, triaminoetilamina, trietanolamina, de ácidos carboxílicos alfa-beta-insaturados tales como ácido acrílico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido cinámico, ácido crotónico, ácido mesacónico, ácido maleico, ácido fumárico y similares. Además, se consideran asimismo contemplados por la invención reivindicada ésteres metacrílicos y metacrilamidas. Los grupos vinílicos son susceptibles de polimerización por adición en ulteriores pasos de reacción, tal como se describirá más adelante. Los polioles que tienen una funcionalidad vinílica, preferidos, incluyen monoalil-éter de glicerol, N,N-dimetilol-1-buteno,
- 20 4-(N,N-dihidroxiálquilaminometil)estireno y compuestos acrílicos de la fórmula general:



en la cual:

Y es O ó NH;

R<sub>1</sub> es H ó CH<sub>3</sub>;

40 R<sub>2</sub> es -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>X)<sub>2</sub>,

-(CH<sub>2</sub>CH(OR<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-CH<sub>3</sub>CH(OR<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OR<sub>3</sub>;

en donde X es OH, NH<sub>2</sub> o derivados alcoxilados de OH ó NH<sub>2</sub>, cada R<sub>3</sub> es, de manera independiente, -(C(O))<sub>L</sub>R<sub>4</sub> ó H en donde R<sub>4</sub> es alquilo C<sub>1-18</sub> y en donde al menos dos grupos R<sub>3</sub> son H y es L = 0 ó 1, y n vale 0-10;

45 y mezclas de los mismos. El 4-(N,N-dihidroxiálquilaminometil)estireno está seleccionado preferiblemente del grupo consistente en 4-(N,N-dihidroxietylaminometil)estireno,

4-(N,N-dihidroxi-propilaminometil)estireno y mezclas de los mismos. Los polioles acrílicos incluyen metacrilato de dihidroxipropilo, poli(metacrilato de glicerol), metacrilato de 2,2-dimetilolpropilo, N,N-dihidroxietylaminometil-metacrilamida, metacrilato de N,N-dihidroxietylaminometil, acrilato de 1,2-dihidroxi-propilo, y metacrilato de

1,2-dihidroxipropilo. Se entenderá que, aunque estos ejemplos mencionan compuestos metacrílicos, contemplan los correspondientes compuestos acrílicos y compuestos de los ácidos carboxílicos alfa,beta-insaturados antes mencionados.

También son apropiados monoles con funcionalidad vinílica para introducir

- 5 funcionalidad vinílica en un polímero de poliuretano. Un monol vinílico se adiciona a grupos isocianato de una cadena de poliuretano en crecimiento, protegiendo el extremo, es decir, terminando la cadena. Sin embargo, los monoles (monoles vinílicos y/o monoles con funcionalidad de amonio cuaternario antimicrobiano) son añadidos a un nivel relativamente bajo, de manera tal que la funcionalidad media del poliuretano no se ve reducida a menos de 1,4, preferiblemente no a menos de 1,5, más preferiblemente no a menos de 1,6 y muy preferiblemente no a menos de 1,65, estando determinada la funcionalidad media por la siguiente ecuación:

$$[\text{Moles A} \times (F_A) + \text{Moles B} \times (F_B) + \text{Moles C} \times (F_C) \dots \text{Moles N} (F_N)] / \text{moles totales}$$

en donde F = funcionalidad después de la reacción (por ejemplo, para un monol F = 1, para un diol F = 2, para un diisocianato F = 2, etc.)

Por ejemplo, si se hace reaccionar con 0,25 moles de monol 1 mol de un

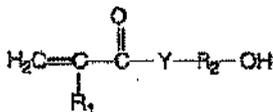
- 15 prepolímero terminado con isocianato difuncional, después de la reacción habrá

(1-0,25) = 0,75 moles de prepolímero con funcionalidad diisocianato y 0,25 moles de prepolímero con funcionalidad monoisocianato. La funcionalidad media después de la reacción sería:

$$[0,75 \times (2) + 0,25 \times (1)] / 1 = 1,75$$

- 20 De este modo, después de la prolongación de cadena, el poliuretano tiene un peso molecular suficiente para poseer buenas propiedades físicas. Cuando se emplean isocianatos difuncionales y dioles junto con prolongadores de cadena difuncionales, la cantidad de monol se expresa convenientemente como la relación entre hidrógeno activo presente en el monol e isocianato presente en el prepolímero con funcionalidad isocianato (sin prolongación de cadena). En este caso, la cantidad de monol es inferior a 40% en moles, preferiblemente inferior a 25% en moles, y muy preferiblemente inferior a 20% en moles del isocianato presente. Sin embargo, para asegurar grupos vinílicos suficientes para la unión de grupos amonio cuaternario antimicrobianos, la cantidad de monol vinílico es preferiblemente superior a 2,5% en moles, más preferiblemente superior a 5% en moles y muy preferiblemente superior a aproximadamente 10% en moles.

- 30 Se limita la cantidad de monoles para asegurar un peso molecular suficiente del polímero con cadena prolongada. El peso molecular medio en peso preferido es al menos aproximadamente 15.000, preferiblemente al menos 25.000, y más preferiblemente al menos 50.000, y muy preferiblemente al menos 100.000 dalton. Los polímeros de mayor peso molecular generalmente forman películas que son más tenaces, tienen una resistencia a la tracción superior, y son más resistentes a la abrasión. En algunas realizaciones en las cuales no son necesarias estas propiedades, tales como antimicrobianos solubles en agua, puede preferirse un peso molecular inferior con el fin de facilitar la difusión. Los monoles vinílicos representativos incluyen ésteres de (met)acrilato de monohidroxialquilo, monohidroxialquil-(met)acrilamidas, alcohol alílico y alilamina. Los monoles vinílicos preferidos son compuestos hidroxialquil-acrílicos de la fórmula:



en la cual:

Y es O ó NH;

- 40 R<sub>1</sub> es H ó CH<sub>3</sub>;

R<sub>2</sub> es un alquileo C<sub>2-8</sub>;

o sus mezclas.

Los ésteres de acrilato de monohidroxialquilo incluyen ésteres de glicoles tales como etilenglicol, di-, tri-, tetra- y polietilenglicoles, propilenglicol, dipropilenglicol,

- 45 1,3- ó 1,4-butilenglicol, 1,6-hexametilenglicol y similares. Las monohidroxialquil-acrilamidas incluyen amidas de

alcanolaminas tales como etanolamina, 1,2- y 1,3--propanolamina, 6-aminohexanol y similares.

Los inventores contemplan que también se pueda añadir funcionalidad vinílica al poliuretano a través del empleo de un grupo vinílico con funcionalidad isocianato. Por ejemplo, se podría utilizar metacrilato de isocianatoetilo. Como alternativa, se podría hacer reaccionar acrilato de hidroxietilo con isofoforona-diisocianato en una relación NCO/OH de 1, para producir un acrilato con funcionalidad isocianato. Estos compuestos podrían ser hechos reaccionar ulteriormente introduciéndolos en el poliuretano por medios convencionales. De manera similar, se podrían incorporar grupos vinílicos con funcionalidad de poliisocianato similar. Un especialista en la técnica reconocerá que son posibles muchos compuestos vinílicos con funcionalidad isocianato.

Componentes adicionales importantes incluyen compuestos para ayudar a la dispersabilidad en agua y a la estabilidad de la dispersión del polímero de poliuretano formado por completo. Los coadyuvantes de dispersión pueden tener grupos catiónicos, aniónicos, o no iónicos, así como combinaciones de los mismos, que ayudan a la dispersabilidad y/o a la estabilidad de la dispersión. Los compuestos que contienen grupos dispersantes, preferidos, son solubles en agua al 20% en peso, preferiblemente al 30% en peso, y muy preferiblemente al 40% en peso, determinado por simple mezcladura de los compuestos con agua. En el caso de compuestos que contienen grupos dispersantes, que sean sólidos a temperatura ambiente, la mezcla de agua y compuesto debe ser calentada por encima del punto de fusión del compuesto y dejada enfriar. Para grupos iónicos, la solubilidad de los compuestos que contienen grupos dispersantes se mide en la forma ionizada.

Los componentes que proporcionan grupos dispersantes catiónicos incluyen compuestos con funcionalidad hidroxilo y/o con funcionalidad amino que pueden ser compuestos con varios hidrógenos activos monofuncionales y, especialmente, polifuncionales, dentro del intervalo de pesos moleculares de 88 hasta aproximadamente 2000, preferiblemente de 90 hasta aproximadamente 1500, y más preferiblemente de 100 hasta 1000, y que contienen átomos de nitrógeno de amina terciaria o de amina cuaternaria para ayudar a la dispersabilidad en agua del polímero de poliuretano completamente formado. Preferiblemente, los átomos de nitrógeno de amina terciaria del grupo estabilizante catiónico están convertidos al menos parcialmente en grupos amonio cuaternario catiónicos por neutralización con un ácido inorgánico tal como el ácido clorhídrico, bromhídrico, fosfórico, sulfúrico y similares, o un ácido orgánico tal como un ácido (alquil C<sub>1-4</sub>)carboxílico, ácido (alquil C<sub>1-4</sub>)sulfónico, o por cuaternización con un haluro de alquilo tal como cloruro de metilo y similares, o un sulfato de dialquilo tal como sulfato de dimetilo y similares, durante o después de la terminación de la reacción de poliadiación a isocianato. La concentración del grupo catiónico así obtenido afecta al tamaño de partícula, a la viscosidad y a la estabilidad de la dispersión. Los ejemplos incluyen 2-(N,N-dimetilamino)-etilamina, N-metil-dietanolamina, N-metil-diisopropanolamina, N-etil-dietanolamina, N-etil-diisopropanol-amina, N,N'-bis-(2-hidroxietil)-perhidropirazina, N-metil-bis-(3-aminopropil)-amina,

N-metil-bis-(2-aminoetil)-amina, N,N',N"-trimetil-dietilentriamina, N,N-dimetil-amino-

etanol, N,N-dietil-aminoetanol, 1-(N,N-dietilamino)-2-aminoetano y 1-(N,N-dietilamino)--3-aminopropano. También se mencionarán derivados de alquilo superior o de aralquilo de los mismos, entre ellos compuestos de tipo tensioactivo y derivados polietoxilados de los mismos tales como Variquat K1215, (cloruro de PEG-15--cocomonio), disponible de Witco Corp. Dublin, OH. Los ejemplos de otras sales de amonio cuaternario con funcionalidad alcohol, apropiadas, incluyen compuestos identificados en el CTFA Cosmetic Ingredient Handbook, 2ª edición, publicado por la Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association, tales como Quaternium 52 (una esteariltrietaanolamina polietoxilada disponible de Henkel como Dehyquart SP), Quaternium 80 (un polidimetilsiloxano terminado con grupos alquildimetilamonio-hidroxipropilpropiléter disponible de Goldschmidt Chemical Corp., Hopewell, Virginia como Abil Quat 3270, 3272 y 3474), y Quaternium 82 (1,1-dipropiloleato de metosulfato de 2,2-dihidroxipropil-2-metil-etilendiamina). Para conseguir dispersabilidad en agua, el peso equivalente iónico del prepolímero (gramos de prepolímero por equivalente de grupo catiónico estabilizante iónico) debe estar en el intervalo de 250 a 5000, preferiblemente de 500 a 3000, y más preferiblemente de 600 a 2000. Debe señalarse que se refiere sólo a los grupos catiónicos que ayudan a la dispersabilidad, es decir que tienen una solubilidad en agua significativa, y no incluye grupos catiónicos derivados de los grupos amonio cuaternario antimicrobianos.

También se pueden emplear grupos no iónicos tales como la funcionalidad éter o éster que proporciona una proporción de 2,5 o menos átomos de carbono por cada átomo de oxígeno, a fin de proporcionar solubilidad en agua suficiente para ayudar a la dispersabilidad en agua o a la solubilidad en agua. Los compuestos apropiados incluyen (i) polioxialquilendoles, trioles, y tetraoles, (ii) polioxialquilen-diaminas y

-triaminas, y (iii) poliéster-dioles, trioles, y tetraoles de ácidos policarboxílicos orgánicos y alcoholes polihidroxílicos con un peso molecular de 106 hasta aproximadamente 15000, preferiblemente de 200 a 6000 y muy preferiblemente de 400 a 2000. Los polioles y poliaminas oligómeros preferidos incluyen (i) homopolímeros de poli(óxido de etileno) (por ejemplo, la serie CARBOWAX de Union Carbide, Danbury, CT, por ejemplo Carbowax 600 y 1000), copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno (por ejemplo, tensioactivos PLURONIC de BASF Corporation, Mount Olive, NJ), copolímeros al azar de óxido de etileno y óxido de propileno (por ejemplo UCON FLUIDS de Union Carbide, Danbury, CT), y copolios de silicona.

La dispersabilidad se puede lograr también mediante combinaciones de los compuestos catiónicos y no iónicos

precedentes. Cuando las concentraciones de grupos solubilizantes son elevadas, el polímero puede ser soluble en disolución acuosa. Para algunas aplicaciones tales como conservación de cosméticos, antisépticos tópicos, antisépticos para superficies duras, desinfección o artículos tales como lentes de contacto y similares, pueden ser preferidos polímeros solubles en agua. Gracias a su peso molecular relativamente alto y a los bajos niveles de extraíbles, se espera que los polímeros tengan muy escasa toxicidad.

Las resistencia al agua es una propiedad importante para aplicaciones al

exterior. Así, para estas aplicaciones, los polímeros son preferiblemente insolubles en agua. Tal como se emplea en la presente memoria, la expresión "insoluble en agua" significa que cuando se pone en agua un revestimiento o película secos (por ejemplo secados a 75°C durante 2 horas para formas un película con un grosor de aproximadamente 0,025-0,050 mm) sin agitar durante 4 horas a temperatura ambiente, se extrae, y se seca a 75°C durante 2 horas, se pierde menos de 10% del peso, preferiblemente menos de 5%, más preferiblemente menos de 2% y muy preferiblemente menos de 1%. Para reducir la absorción de agua en aplicaciones prolongadas en exteriores, la concentración de resto estabilizante catiónico debe mantenerse en el mínimo. Opcionalmente se pueden incorporar polisiloxano-poliolés en las composiciones de poliuretano de la invención con el fin de mejorar la resistencia a la intemperie, así como la adhesión a algunos sustratos, y para variar las propiedades de superficie de un revestimiento con respecto a la energía de superficie, por ejemplo el ángulo de contacto. Son útiles, por ejemplo, siloxanos tales como polidimetilsiloxano-diol con funcionalidad dihidroxi, disponibles de Chisso Corporation, Tokyo, Japón, bajo las denominaciones comerciales FM DA 11, FMDa21, FM DA25, que tienen pesos moleculares de 1000-10.000. Otros PDMS-dioles con funcionalidad dihidroxi que pueden ser empleados son KF6002, KF6003 disponibles de Shin-Etsu Silicone of America Inc.; y PDMS-diol que tiene un peso molecular de 1000-3000, de Dow Corning Corporation.

Un especialista en la técnica del poliuretano comprenderá que las propiedades físicas y químicas del polímero biocida pueden ser hechas variar a través de la selección del poliisocianato y del polioliol y de sus cantidades relativas. Esto permite al profesional especializado variar las propiedades de los polímeros de poliuretano biocidas a fin de optimizar el comportamiento del polímero sobre diferentes sustratos y en diferentes ambientes de empleo. Entre las propiedades que se pueden variar se incluyen la ductilidad, la absorción de agua, la resistencia a la tracción, el módulo, la resistencia a la abrasión, la temperatura mínima de formación de película, la temperatura de transición vítrea, la resistencia a la luz ultravioleta, la resistencia a la hidrólisis y la estabilidad de color. Por ejemplo, los polioliolés que tienen longitudes de cadena carbonada más largas tienden a proporcionar materiales que son más dúctiles y tienen menores temperaturas de transición vítrea, mientras que polioliolés de cadena más corta proporcionan materiales que tienden a tener alto módulo, mayor resistencia a la tracción y temperaturas de transición vítrea superiores. Los polioliolés alifáticos tienden a proporcionar polímeros que absorben menos agua que polímeros comparables preparados con polioliolés que tienen heteroátomos. Para aplicaciones en exteriores, en donde es importante la estabilidad frente a la luz ultravioleta, se prefieren los isocianatos y polioliolés alifáticos.

De acuerdo con la invención, se pueden emplear además catalizadores de amina para acelerar la reacción entre el isocianato y el compuesto con hidrógeno activo, que son conocidos en la técnica, tales como, por ejemplo, aminas terciarias tales como trietilamina, tributilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina,

N-cocomorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)octano,

N-metil-N'-dimetilaminoetilpiperazina, N,N-dimetil-bencilamina, adipato de bis-(N,N-dietilaminoetilo), N,N-dietilbencilamina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetil-ciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N-dimetil-betafeniletildiamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol y similares.

También se pueden utilizar como catalizadores compuestos metálicos, y, en particular, compuestos orgánicos de estaño. Los compuestos orgánicos de estaño adecuados incluyen sales de estaño(II) de ácidos carboxílicos, tales como acetato de estaño(II), octoato de estaño(II), etilhexanoato de estaño(II) y laurato de estaño(II), y las sales de dialquilestaño de ácidos carboxílicos tales como diacetato de dibutil-estaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, diacetato de dioctilestaño, así como compuestos de estaño que tienen hidrógenos activos y son capaces de reaccionar incorporándolas a la cadena principal de poliuretano, tales como Fastcat 4224 disponible de Elf Atochem, Philadelphia, PA. Para aplicaciones en exteriores y otras aplicaciones en las cuales se pueden producir cambios de color a causa de la oxidación, se prefieren los catalizadores de estaño.

Una vez formado el prepolímero, se debe incrementar el peso molecular, para proporcionar una composición con las propiedades deseadas. Este paso se consigue haciendo reaccionar el prepolímero con un prolongador de cadena. Los prolongadores de cadena a base de poliamina, útiles, incluyen: etilendiamina; 1,6-diaminohexano; piperazina; tris(2-aminoetil)amina; y poliéteres terminados con amina tales como los comercializados como JEFFAMINE por Huntsman Corporation, Salt Lake City, UT, por ejemplo JEFFAMINE D230 y JEFFAMINE D400. Los prolongadores de cadena a base de hidrazida de ácido carboxílico, útiles, incluyen dihidrazida de ácido adipico y dihidrazidas de ácido oxálico. Los ejemplos de compuestos polihidroxiútiles como agentes prolongadores de cadena incluyen etilenglicol, propilenglicol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, trimetilolpropano y glicerol. También se pueden emplear como componentes de partida poliéster-dioles de bajo peso molecular tales como el éster bis-

(hidroxietílico) de ácido adípico, o dioles de bajo peso molecular que contienen grupos éter tales como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol o tetrapropilenglicol. Los prolongadores de cadena de poliol, útiles, incluyen 1,2-etanoditioil; 1,4-butanoditioil; 2,2'-oxitris(etanotioil) y ésteres de di- y tri-mercaptopropionato de poli(oxietileno)dioles y trioles. También es útil como prolongador de cadena el agua, ya que reacciona con isocianato para formar un ácido carbámico inestable, que pierde dióxido de carbono para liberar una amina. Esta amina queda entonces disponible para reaccionar con otro isocianato.

Cuando el prepolímero tiene una funcionalidad de 2 o menos y el prolongador de cadena es difuncional, la proporción de isocianato frente a hidrógeno activo en el paso de prolongación de cadena se sitúa preferiblemente en desde aproximadamente 0,6-1,2 a 1, más preferiblemente desde 0,75-1,0 a 1, y muy preferiblemente desde 0,80-1,0 a 1 (excepto cuando se usa agua como único prolongador de cadena, en cuyo caso el agua puede estar presente en gran exceso molar). Cuando el prepolímero tiene una funcionalidad superior a 2, debido al uso de polioles o poliisocianatos con un funcionalidad superior a 2, se debe ajustar proporcionalmente hacia abajo la relación entre isocianato e hidrógeno activo presente en el prolongador de cadena, con el fin de evitar la gelificación y/o la excesiva reticulación.

Se puede añadir el prolongador de cadena al prepolímero de poliuretano antes de la etapa de dispersión, o bien se puede añadir al medio de dispersión acuosa. Los compuestos prolongadores de cadena más preferidos, que se añaden durante la etapa de dispersión son los que contienen grupos -NH ó -NH<sub>2</sub> reactivos, útiles como agentes prolongadores de cadena, e incluyen (alquilen C<sub>2-8</sub>)diaminas, tales como preferiblemente etilendiamina, pentanodiamina, hexametildiamina y polioxialquilen-aminas tales como JEFFAMINES disponibles comercialmente de Huntsman Corp., hexametildiamina, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforonadiazina (IPDA)), 4,4'-diamino-diciclohexilmetano, 1,4-diamino-ciclohexano, 1,2-diaminopropano, hidrazina, hidrato de hidrazina, hidrazidas de aminoácido tales como hidrazida de ácido 2-aminoacético.

Las dihidrazidas de ácido dicarboxílico han resultado ser agentes prolongadores de cadena particularmente útiles. Las dihidrazidas preferidas incluyen dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido malónico, dihidrazida de ácido succínico, dihidrazida de ácido glutárico, dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido sebáico, dihidrazida de ácido maleico, y dihidrazida de ácido fumárico.

En particular, los agentes prolongadores de cadena a base de amina y de hidrazida, que no contienen átomos de nitrógeno terciario, también se pueden utilizar en el proceso en forma bloqueada, es decir, en forma de las correspondientes cetaminas (documento DE-AS 2.725.589), cetazinas (documento DE-OS 2.811.148, patente de EE.UU. número 4,269,748) o sales de amina (patente de EE.UU. número 4,292,226). Las oxazolidinas del tipo utilizadas, por ejemplo, en el documento DE-OS 2.732.131 o en la patente de EE.UU. número 4,192,937 son también diaminas enmascaradas que se pueden utilizar para prolongar la cadena de los prepolímeros de isocianato. Cuando se emplean tales diaminas enmascaradas, generalmente se mezclan con los prepolímeros de isocianato en ausencia de agua, y posteriormente se mezcla con agua o con parte del agua de dispersión la mezcla obtenida, de manera que las diaminas correspondientes son liberadas como productos intermedios por hidrólisis.

#### Agente biocida

Las propiedades biocidas capaces de exterminar bacterias, moho, hongos, algas y similares, o de inhibir su propagación, se logran incorporando uno o más grupos amonio cuaternario unidos por enlace covalente, colgantes respecto a los polímeros de poliuretano.

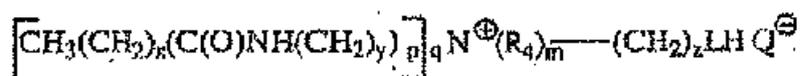
Se entenderá que se puede emplear una mezcla de grupos antimicrobianos dentro de una clase, que tengan grupos alquilo con longitudes de cadena diferentes, así como mezclas de grupos antimicrobianos de dos o más clases.

El grupo amonio cuaternario puede ser parte de un compuesto de monol o

poliol capaz de reaccionar con isocianato en exceso de un prepolímero de poliuretano, o bien puede ser parte de un compuesto con funcionalidad vinílica capaz de reaccionar con grupos vinílicos presentes en el polímero de poliuretano. Por ejemplo, los materiales adecuados contemplados por la invención reivindicada incluyen bromuro de estearamidopropil-3-(2-hidroxietildimetil)amonio, que se puede preparar mediante la reacción de un alfa,omega-haloalcohol, tal como 2-bromoetanol, y estearamidopropil-3-dimetilamina. La porción alquílica del haloalcohol puede tener de dos a dieciséis átomos de carbono o más, preferiblemente de dos a doce átomos de carbono. Los haloalcoholes representativos incluyen 4-bromobutanol, 6-bromohexanol,

8-bromooctanol, 10-bromodecanol y 12-bromododecanol. Se entenderá que el átomo de halo puede ser también cloro o yodo, o bien puede estar sustituido con otros aniones apropiados. El producto de reacción del monol de estearamidopropilo y un prepolímero terminado con isocianato proporciona un grupo amonio cuaternario biocida en el extremo de una cadena de poliuretano.

Un tipo de compuestos que tienen actividad de amonio cuaternario biocida, que son útiles en la presente invención, está seleccionado de compuestos de amonio cuaternario de la fórmula:



en la cual:

5 m es 1 ó 2; p es 1 y q = 1 ó 2 siempre que sea m+q = 3; x vale de 6 a 20;

y vale de 2 a 8, z vale de 2 a 10; L es O, S, NR<sub>5</sub> ó NH; en donde R<sub>5</sub> es alquilo C<sub>1-4</sub> o bencilo;

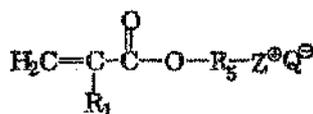
cada R<sub>4</sub> es, de manera independiente, (alquil C<sub>1-4</sub>)-fenilo o (aril C<sub>6-18</sub>)-alquilo; y

Q<sup>⊖</sup> es halógeno, alquilsulfato, carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfonato o fosfato, pero es preferiblemente Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>COO<sup>-</sup>; o bien CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> en donde es z = 0 hasta 6.

10 En el interior de la cadena de poliuretano se puede incorporar un compuesto que tiene funcionalidad de amonio cuaternario por varios métodos. Por ejemplo, agregando el compuesto a uno de los grupos isocianato de un triisocianato tal como 1,3,5-triisocianatociclohexano-s-triona. El producto resultante tiene dos grupos isocianato libres capaces de formar un poliuretano con un poliol.

15 Tal como se ha descrito con anterioridad, la cantidad de compuesto debe ser limitada, con el fin de asegurar que la funcionalidad del prepolímero antes de la extensión de cadena no es inferior a 1,4, preferiblemente no inferior a 1,6 y muy preferiblemente no inferior a 1,65. Sin embargo, la cantidad de grupos amonio cuaternario biocidas presentes en el polímero debe ser suficiente para proporcionar un polímero biocida. Se ha hallado que el peso equivalente de los grupos amonio cuaternario antimicrobianos es como máximo aproximadamente 22.000 g de polímero por equivalente, preferiblemente como máximo 20.000 g de polímero por equivalente, y muy preferiblemente como máximo aproximadamente 18.000 g de polímero por equivalente de grupo amonio cuaternario biocida. Por el contrario, en ciertas aplicaciones tales como las que requieren resistencia al agua, la cantidad de grupo amonio cuaternario biocida está preferiblemente limitada. Así, el peso equivalente de los grupos amonio cuaternario antimicrobianos es al menos 1000 g de polímero por equivalente, preferiblemente al menos 2.000 g de polímero por equivalente, más preferiblemente al menos 4000 g de polímero por equivalente de grupo cuaternario antimicrobiano. Se señalará que ésta es la cantidad total de grupo amonio cuaternario biocida presente en el polímero, y puede derivarse de compuestos de monol que contienen amonio cuaternario antimicrobiano, de compuestos vinílicos que contienen amonio cuaternario antimicrobiano, o de ambos.

25 El grupo amonio cuaternario puede ser parte de un monómero vinílico que puede ser polimerizado mediante polimerización por adición con un prepolímero de poliuretano que tiene funcionalidad vinílica. Los compuestos de amonio cuaternario biocidas con funcionalidad vinílica tienen la fórmula:



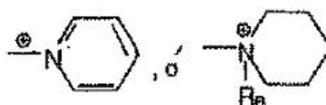
en la cual:

R<sub>1</sub> es H ó CH<sub>3</sub>

R<sub>5</sub> es un alquileno C<sub>2-18</sub>, y preferiblemente alquileno C<sub>2-10</sub>;

35 Q<sup>⊖</sup> es un halógeno, alquilsulfato, alquilsulfonato o alquilcarboxilato;

Z<sup>⊕</sup> es -N<sup>⊕</sup>(R<sub>4</sub>)<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, -N<sup>⊕</sup>R<sub>4</sub>(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,



en donde:

R<sub>3</sub> es alquilo C<sub>8-20</sub>, bencilo, o bencilo sustituido;

R<sub>6</sub> es H o alquilo C<sub>1-4</sub>.

Son compuestos acrílicos representativos sales de N,N-dimetil-N-alquil-N--alquilmetacrolil-amonio tales como cloruro de N,N-dimetil-N-dodecil-N-etilmetacrolilo, cloruro de N,N-dimetil-N-hexadecil-N-etilmetacrolilo, cloruro de N,N-dimetil-N-bencil-N--lauroilmetacrolilo, cloruro de N,N-dimetil-N-(2,4-diclorobencil)-N-etilmetacrolilo, cloruro de N,N-dietil-N-hexadecil-N-etilmetacrolilo, y similares. Se entenderá que el contraíón puede ser un cloruro, bromuro, yoduro, un grupo (alquil C<sub>1-4</sub>)sulfato, sulfato, o carboxilato.

Se entenderá que se pueden emplear una amplia variedad de comonomeros vinílicos que no comprendan grupos amonio cuaternario antimicrobianos. Los ejemplos no limitantes incluyen: acrilatos, metacrilatos, (met)acrilamidas, N-vinilcaprolactamas, estireno, olefinas, acetato de vinilo, y similares.

Se pueden añadir otros compuestos con el fin de intensificar o conseguir

propiedades particulares, siempre que no interfieran con las propiedades del revestimiento, y con las propiedades de formación de película. Las composiciones pueden contener agentes antiespumantes. Se pueden utilizar agentes antiespumantes particularmente útiles tales como Surfynol™ DF 110L (un tensioactivo no iónico a base de glicol acetilénico de alto peso molecular disponible de Air Products & Chemicals, Inc.), SWS-211 (un aditivo de silicona disponible de Wacker Silicone Corp.), Dehidran™ 1620 (un aducto poliol/polisiloxano modificado disponible de Henkel Corp.), Additive 65 (un aditivo de silicona disponible de Dow Corning). La dispersión puede contener también agentes fluidificantes y nivelantes tales como Igepal™

CO-630 (un tensioactivo no iónico de nonilfenol etoxilado disponible de Rhone-Poulenc Surfactant & Speciality Div.), Fluorad FC-171 (un tensioactivo no iónico disponible de 3M Company), Fluorad FC-430 (un tensioactivo no iónico disponible de 3M Company), y Rexol™ 25/9 (un tensioactivo no iónico de etoxilato de alquilfenol disponible de Hart Chemical Ltd.). Opcionalmente, la dispersión puede contener modificadores de la reología tales como los espesantes asociativos Acrysol™ RM-825, Acrysol TT-935, ambos disponibles de Rohm and Haas Company. También se pueden emplear polímeros solubles o dispersados adicionales que no tengan grupos amonio cuaternario antimicrobianos para modificar las propiedades de película, que incluyen, pero sin estar limitados a éstos, poliuretanos; poliácrlatos y otros polímeros de adición; polímeros naturales tales como almidón, celulosa, y otras gomas y derivados de los mismos; así como sus combinaciones. Para incrementar la vida útil de los revestimientos producidos a partir de estas dispersiones, se pueden añadir fotoestabilizadores tales como Tinuvin™ 400 (un fotoestabilizador a base de amina impedida), Tinuvin™ 292 (un fotoestabilizador a base de amina impedida), ambos comercialmente disponibles de Ciba-Geigy Ltd.; y antioxidante Irganox 245 disponible de Ciba-Geigy Ltd., y Naugard-445, una 4,4'-bis(dimetilbencil)difenilamina, disponible de Uniroyal Chemicals. Para aplicaciones en exteriores, por ejemplo losetas para tejados, que a menudo están sometidas a una intensa exposición UV, se pueden emplear al menos aproximadamente 0,1 partes en peso de un estabilizador frente a la luz ultravioleta por 100 partes en peso de dispersión de poliuretano, a fin de inhibir y retrasar el amarilleamiento y la fotodegradación de tales formulaciones, de manera típica desde aproximadamente 0,1 partes hasta aproximadamente 10 partes, con preferencia desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10 partes.

También puede ser deseable en algunas composiciones añadir un colorante (tinte o pigmento). Para aplicaciones más duraderas puede resultar beneficioso añadir colorantes que puedan reaccionar incorporándose a las cadenas principales de poliuretano o acrilato. Por ejemplo, algunos tintes reactivos disponibles de Milliken Chemical, Spartanburg, SC, tienen grupos hidroxilo que pueden ser incorporados a la cadena principal de poliuretano para producir un cromóforo unido al polímero. De manera similar, también pueden ser útiles pigmentos funcionalizados tratados superficialmente.

#### Reacciones de polimerización

Los procedimientos para formar polímeros de poliuretano son bien conocidos y están descritos en numerosos tratados tales como Szycher's Handbook of

Polyurethanes. CRC Press, 1999. Los polímeros pueden formarse en un paso o bien formarse en dos pasos, lo que implica un intermedio "prepolímero". Aunque un procedimiento en un solo paso puede proporcionar polímeros de poliuretano biocidas contemplados por la invención, se prefiere el procedimiento en dos pasos. El prepolímero se forma a partir de al menos un compuesto con varios hidrógenos activos, tal como un monómero terminado con poliol o poliamina, con al menos un poliisocianato en donde está presente un exceso de poliisocianato con respecto a grupos de hidrógeno activo de al menos 40 % en moles, preferiblemente 60 % en moles y muy preferiblemente 80 % en moles. La reacción de diisocianatos y polioles de diol o diamina tiende a formar polímeros lineales.

Dependiendo de la combinación particular de isocianato y compuesto con hidrógeno activo, la reacción puede tener lugar a temperaturas inferiores a 100 °C. Sin embargo, la velocidad de polimerización puede ser acelerada mediante

catalizadores tales como los descritos más arriba. Por ejemplo, pueden necesitarse catalizadores si se emplean diisocianatos alifáticos, especialmente en combinación con alcoholes polifuncionales. Se pueden incorporar en el prepolímero, o añadirse en el segundo paso de la polimerización, monómeros que proporcionen beneficios funcionales adicionales. Por ejemplo, se puede añadir polisiloxano-diol en cualquier fase de la polimerización para proporcionar adhesión mejorada a algunos sustratos, así como resistencia hidrolítica y estabilidad UV mejoradas. De manera similar, para mejorar la estabilidad y dispersabilidad en agua se puede incorporar dihidroxiethylmetilamina al polímero en cualquier fase de la formación del poliuretano, y eventualmente transformarla en una sal cuaternaria.

La reacción del isocianato y polioliol para formar el prepolímero dependerá de la elección de ambos. Los isocianatos aromáticos son generalmente mucho más reactivos que los isocianatos alifáticos, y pueden ser hechos reaccionar con polioliol sin necesidad de calor. Se puede llevar a cabo la reacción con 100% de sólidos (sin disolvente) o bien se puede llevar a cabo en un disolvente orgánico, opcionalmente polar, que no sea reactivo con un isocianato, por ejemplo acetona, metiletilcetona (MEK), acetato de metoxipropanol (acetato de PM), dimetilacetamida, tetrahidrofurano, N-metil-pirrolidina, y mezclas de los mismos. Cuando se emplean isocianatos alifáticos preferidos con alcoholes polifuncionales, son deseables altas concentraciones de sólidos y elevadas temperaturas de reacción, de 50 °C a 80 °C, de manera que se puedan producir altas conversiones de monómeros a polímero en un tiempo razonable, por ejemplo menos de ocho horas, preferiblemente menos de tres horas. Se pueden emplear catalizadores tales como sales metálicas que incluyen dilaurato de dibutylestano y diacetato de dibutylestano, y aminas, tales como trietilamina, DBU

(1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno) y DABCO (1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano), en concentraciones útiles de 0,01 a 1,0 por ciento en moles (con relación al reactivo de isocianato).

Tal como se ha descrito con anterioridad, la funcionalidad vinílica se puede introducir durante la formación del prepolímero incorporando compuestos de monol o polioliol vinílico en el prepolímero. A continuación, la funcionalidad vinílica del prepolímero es polimerizada mediante polimerización por adición con un compuesto de amonio cuaternario vinílico tal como cloruro de N,N-dimetil-N-hexadecil-N--metilmetacroleil-amonio.

La polimerización de grupos vinílicos se lleva a cabo bajo una atmósfera inerte tal como nitrógeno, y en presencia de un catalizador de radicales libres tal como azobisisobutironitrilo. El prepolímero de poliuretano que tiene sales de amonio cuaternario colgantes es dispersado en la disolución acuosa. Esto se realiza en el laboratorio añadiendo el prepolímero, a una velocidad controlada, al agua desionizada, y homogenizando por medio de un Rotor Stator de acero inoxidable (sonda de 20 mm de diámetro) montada en un aparato Omni Mixer (obtenido de Omni International), a una velocidad en torno a 6000 rpm. La homogenización se efectúa durante al menos

5 minutos después de haber completado la adición del polímero. A continuación se añade el "polioliol" prolongador de cadena y se mezcla durante un minuto más.

Se transfiere la dispersión a un homogenizador Microfluidics (obtenido de Microfluidics International Corporation, MA, USA) que tiene una cámara de reacción del tipo E-2302 y una presión de aproximadamente 2760 kPa, y se homogeniza durante 5 minutos más. La dispersión resultante se continúa mezclando durante al menos 1 hora y preferiblemente 4 horas.

Se consideran estables las dispersiones de la presente invención cuando no se produce coagulación de polímeros, o completa separación del polímero sólido respecto de la fase acuosa, a temperatura ambiente, durante un período de al menos 4 semanas, preferiblemente 8 semanas, más preferiblemente 26 semanas y muy preferiblemente al menos 52 semanas a 23-25 °C. Incluso si se sedimenta el polímero sólido, este sedimento puede ser redispersado por simple agitación por sacudidas o mezclando mecánicamente. La estabilidad de las dispersiones depende del número de sitios iónicos contenidos en las macromoléculas. El tamaño de partícula de la dispersión depende en parte de las técnicas de homogenización, por ejemplo, una homogenización deficiente puede generar partículas de mayor tamaño, que pueden sedimentar. Las dispersiones preferidas son estables, se pueden redispersar bien por simple agitación por sacudidas o mezclando mecánicamente, durante al menos

3 meses a temperatura ambiente. Cuando se filtran a través de una tela de gasa estas dispersiones agitadas no dejan residuo.

Los revestimientos producidos a partir de composiciones de la presente invención son adecuados para cualquier superficie sujeta a deterioro o cambio de color a causa de microorganismos tales como algas, moho, hongos, o bacterias. Por ejemplo, materiales de construcción tales como fieltros o tablas de tejados pueden cambiar de color o deteriorarse con el tiempo si son utilizados en un ambiente húmedo. También se pueden aplicar los revestimientos a superficies inanimadas en instalaciones sanitarias, con el fin de disminuir la propagación de organismos patógenos. Las superficies incluyen superficies duras tales como paredes, suelos, muebles, bandejas para alimentos y superficies "blandas" tales como sábanas, uniformes y ropa blanca. Se pueden aplicar también los revestimientos a vendajes dispuestos sobre o en una almohadilla absorbente, catéteres y otros dispositivos intrusivos, indumentaria médica, esponjas quirúrgicas, pañales y similares, con el fin de evitar el crecimiento microbiano.

De manera similar, se pueden revestir con los polímeros de poliuretano que tienen grupos amonio cuaternario

colgante superficies interiores de equipos de elaboración de carne y alimentos, o de instalaciones de hostelería, con el fin de disminuir la aparición de manchas, prolongar la vida útil y disminuir la transmisión de microorganismos capaces de producir intoxicaciones alimentarias. Dado que el grupo amonio cuaternario antimicrobianamente eficaz no es lixiviado afuera del revestimiento, tales revestimientos puede ser tenidos en cuenta para envases cosméticos y médicos, así como para superficies en contacto con alimentos tales como superficies para preparación de alimentos y materiales para envasado de alimentos tales como envoltorios para carne, lácteos y productos frescos, bandejas y almohadillas absorbentes para envasado de carne y productos frescos, y similares.

Los polímeros de poliuretano pueden encontrar empleo también en composiciones cosméticas y para el cuidado personal que se aplican a tejidos vivos, por ejemplo lacas para uñas, tratamientos para micosis cutáneas, productos para la higiene de las manos, espumas empleadas para aplicar cosméticos, y otras espumas tales como esponjas domésticas, barras de labios, máscaras, lacas para el cabello, espesantes poliméricos antimicrobianos, aglutinantes y aprestos en productos textiles, en compuestos selladores y similares. También se pueden utilizar disoluciones de los polímeros como desinfectantes que no son irritantes ni sensibilizantes, para objetos tales como lentes de contacto, que están destinados a entrar en contacto con tejidos sensibles, o como conservantes en formulaciones cosméticas tales como máscaras, cremas, lociones, champúes, jabones y similares.

### **Ejemplos**

La presente invención está sujeta a muchas variaciones, y los ejemplos siguientes son sólo ilustrativos de las muchas realizaciones de la invención, que no está limitada a ellos.

#### **Glosario de materiales ilustrativos:**

- 20 DMPA - ácido dimetilopropanoico
- PDMS - polidimetilsiloxano-diol, peso equivalente 1278, disponible de Dow Corning, Midland, Michigan
- TERATHANE 2000 - polibutilen-1,4-glicoles, peso molecular 2000, disponible de DuPont Canada, Missauga, Ontario
- NMP - N-metil-2-pirrolidona obtenida de BASF, Mount Olive, NJ.
- MEK - metiletilcetona
- 25 DESMODUR W - bis-(4-isocianatociclohexil)metano disponible de Bayer Corporation, Pittsburgh, PA.
- EDA - etilendiamina
- TONE 0230 - un diol basado en policaprolactona con un peso molecular de 830 disponible de Union Carbide, Danbury, CT.
- 30 TEGO-HSI-2311 - polidimetilsiloxano-diol, peso molecular 2500, disponible de Goldschmidt Corporation, McDonald, PA.
- N-MDEA - N-metildietanolamina
- HEA - acrilato de hidroxietilo
- DMAEMA-Cx - dimetilalquil-metacrililoxi-etil-amonio (bromuro o cloruro) en donde Cx se refiere a la longitud de cadena alquílica, por ejemplo C<sub>16</sub> es hexadecilo
- 35 VAZO-52 - 2,2'-azobis(2,4-dimetilpentanonitrilo), obtenido de DuPont
- AADH - dihidrazida de ácido adípico
- PRIPPLAST 3192 - un poliéster-poliol basado en ácido dímero, peso molecular aproximadamente 2000, obtenido de Unichema International, Chicago, IL.
- PROPOL-2033 - un diol dímero, peso molecular aproximadamente 600, obtenido de Unichema International
- 40 STEPANOL PH-56 - un polioliol basado en poliéster, peso molecular aproximado 2000, disponible de Stepan Company, Northfield, IL.
- INCROMINE SB - estearamidopropil-dimetilamina, punto de fusión aproximadamente 65°C, disponible de Croda Canada Chemicals, Toronto, Canadá.
- Xp-7100 - isocianato trifuncional, de Bayer Corp., Pittsburgh, PA.
- 45 PRIPLAST 3197 - dimerato de dimedioliol, de Unichema International

T-12 - dilaurato de dibutilestaño, de Air Products, Wayne, PA.

Tone 0210 - un diol basado en policaprolactona, peso molecular 830, disponible de Union Carbide

HEMA - metacrilato de isocianatoetilo, obtenido de Showa Denko k. k., Specialty Chemicals, Japón

T-120 - un catalizador de estaño tetravalente, obtenido de Air Products

5 A-1170 - bis-(gamma-trimetoxisililpropil)amina, obtenida de Union Carbide

Fastcat 4224 - un catalizador de estaño con funcionalidad de hidrógeno activo, obtenido de Elf Atochem North America, Philadelphia, PA.

### Ejemplo 1

Preparación de sal de amonio cuaternario de DMAEMA:

10 Se equipó un matraz de reacción con un condensador, un agitador mecánico, un termómetro, y un embudo de adición. Se añadieron al matraz 25 partes de DMAEMA (metacrilato de dimetilaminoetilo) y 60 partes de acetona. Se añadieron a esta mezcla, desde el embudo de adición por goteo, 48,7 partes de 1-bromo-hexadecano en 30 minutos. Se agitó la mezcla a 35 °C durante 16 horas. Después se dejó que la mezcla de reacción se enfriase hasta temperatura ambiente y un sólido blanco precipitó en el seno de la disolución. Se filtró el sólido precipitado, y se lavó con acetato de etilo frío. Se secó el sólido en una estufa de vacío a 30 °C durante 4 horas. Un espectro <sup>1</sup>H NMR del compuesto reveló la formulación del compuesto deseado monómero de DMAEMA-C<sub>16</sub>.

Preparación de poliuretano que tiene una sal de amonio cuaternario antimicrobiano:

Se preparó una dispersión en tres pasos secuenciales; 1) se preparó un prepolímero terminado con isocianato, a 80 °C en un reactor para resina equipado con un condensador para reflujo, agitador, termómetro y entrada para nitrógeno gaseoso, haciendo reaccionar 12,7 g de DESMODUR-W, 10 g de TEGO-HSI-2311, 3 g de

N-metilpirrolidona (obtenida de BASF), 3 g de metiletilcetona y 1 gota de T-12 durante 1,5 horas. Después se hicieron reaccionar 7,5 g de Terathane, un poliéter basado en poli(tetrametilen)glicol de peso molecular 2000, disponible de Du-Pont), 0,46 g de PRIPOL 2033, un diol dímero, peso molecular 400, y 16,6 g de PRIPLAST 3192, peso molecular 2000, durante otras 2 horas, a continuación se añadieron 2,04 g de

25 N-metildietanolamina con 10 g de acetona y se hizo reaccionar durante 1 hora y

15 minutos.

2) A este prepolímero completamente reaccionado se añadieron 0,5 g de acrilato de hidroxietilo junto con 0,001 g de hidroquinona, disponible de Aldrich de Milwaukee, WI, y se hizo reaccionar durante 1 hora y 45 minutos hasta que se obtuvo el % de NCO deseado.

30 3) Después se hizo burbujear nitrógeno durante 1 hora a través del prepolímero parcialmente terminado con acrilato, y se redujo la temperatura hasta 65 °C. Se mezclaron 6 g de DMAEMA-C<sub>16</sub> con 10 g de NMP/30 g de MEK y 0,12 g de VAZO-52, y se añadieron a la mezcla de prepolímero. Se hizo reaccionar esto durante 3 horas. Se añadieron 40 g de acetona para reducir la viscosidad durante la preparación.

35 La composición enfriada se dispersó en 90 g de agua que contenían 1,2 g de ácido acético usando un homogenizador "Omni Macro homogenizer" (disponible de Omni International, VA, U.S.A) durante 10 minutos, después se añadieron 2,0 g de dihidrazida de ácido adípico, y se mezcló durante 8 horas a 40 °C. Se obtuvo una dispersión blanca lechosa que contenía 25% de sólidos y un tamaño medio de partícula de 271 nm (determinado empleando un aparato Brookhaven "Zeta potential Analyzer" de Brookhaven Instruments Corporation, Holtsville, NY). El polímero tenía un peso equivalente de grupo estabilizante catiónico de 1362 g de polímero por equivalente, y un peso equivalente de grupo amonio cuaternario antimicrobiano de 3860 g de polímero por equivalente.

### Ejemplo 2 (Ejemplo Comparativo)

Se preparó un prepolímero sin DMAEMA-C<sub>16</sub>, con una técnica similar a la del Ejemplo 1, con 12,19 g de TEGO-HSI 2311, 16,23 g de DESMODUR W, 10 g de

N-metilpirrolidona, 0,01 g de T-12, 7,87 de g TERATHANE-2000, 0,5 g de

45 PRIPOL-2033, 16,22 g de PRIPLAST 3192, 3,0 g de N-metildietanolamina y 0,5 g de acrilato de hidroxietilo.

El prepolímero resultante se dispersó en 90 g de agua que contenía 1,2 g de ácido acético. Después se añadieron 2,9 g de dihidrazida de ácido adípico disueltos en 40 g de agua caliente, y se mezcló durante 8 horas a 40 °C. Se obtuvo una dispersión blanca lechosa.

**Ejemplo 3**

Este ejemplo ilustra un poliuretano preparado a partir de alquilamidoalquil-dimetilaminas y haloalcanolamina.

5 El hidroxiquat de alquilamidopropildimetilamina se había preparado añadiendo 37,34 g de estearamidopropil-dimetilamina (INCROMINE SB) que se había lavado con agua caliente, con acetona, y después se había secado bajo vacío, en 40 g de tolueno, y se calentó a 105 °C en un matraz equipado con un agitador mecánico, condensador de reflujo, y un embudo de adición. A ello se añadieron gota a gota 12,66 g de

2-bromoetanol, y se hizo reaccionar durante al menos 2 horas. Después de enfriar, se filtró la sal a través de un embudo Buchner, y se lavó con tolueno. Después se secó la sal a 35 °C durante 16 horas.

10 Se preparó un prepolímero haciendo reaccionar 1,2 g de 1,6-hexanodiol, 36 g de PRIPLAST 3196, 20 g de STEPANOL PH-56, 36 g de DESMODUR-W, 10 g de

15 N-metilpirrolidona, y 2 gotas de T-12 a 80 °C durante 3 horas 30 minutos en un matraz de reacción equipado con un agitador mecánico, termómetro, y un condensador de reflujo. Después se añadieron 4,5 g de N-metildietanolamina, y se hizo reaccionar durante 1 hora y 30 minutos adicionales. A este prepolímero se añadieron 10 g del compuesto cuaternario biocida de monol que contiene hidroxil INCROMINE-SB, preparado como antes, y se continuó haciendo reaccionar durante 2 horas 30 minutos. Después se dispersó el producto de reacción utilizando un homogenizador Omni en 200 g de agua que contenían 2,27 g de ácido acético y 11 g de dihidrazida de ácido adípico. Se calentó la dispersión resultante durante 8 horas a 40 °C. Se obtuvo una dispersión blanca lechosa. El polímero tenía un peso equivalente de grupo estabilizante catiónico de 747 g de polímero por equivalente, y un peso equivalente de grupo amonio cuaternario antimicrobiano de 2825 g de polímero por equivalente.

25 Los Ejemplos 1 y 3, que tienen dos grupos amonio cuaternario biocidas unidos covalentemente, diferentes, han demostrado que tienen la capacidad de exterminar algas. La concentración de microorganismos en el caldo de cultivo se puede determinar espectrofotométricamente midiendo la absorbancia. Los aumentos en la absorbancia están asociados a incrementos en la densidad celular. En cultivos de algas, la absorbancia raramente llega a cero a causa de la matriz extracelular y otros materiales presentes en el cultivo. Por tanto, se ha considerado que las algas habían sido exterminadas cuando el valor de absorbancia era inferior a 0,15 (es decir, si la lectura de absorbancia se encontraba entre 0,15 y la absorbancia del testigo, el crecimiento había sido inhibido, debido a que algunas de las algas habían sido exterminadas). Estos ensayos se llevaron a cabo de la manera que se indica a continuación:

30 Procedimiento de ensayo acelerado para algas: Se aplicaron revestimientos a la mitad inferior de cada uno de los matraces (de poliestireno tratado para cultivo de tejidos, obtenidos de Corning Inc., Corning, NY), se curaron a 47 °C durante 4 horas, después se airearon durante una noche, se enjuagaron tres veces con agua estéril, y se inocularon con algas *Neochloris* (obtenidas de losetas de tejado en Florida) después de haber añadido el siguiente medio:

Componente	peso (g/litro)
Nitrato amónico	0,71
Dihidrogenofosfato potásico	0,68
Hidrogenofosfato disódico	0,71
Sulfato de magnesio heptahidratado	0,075
Carbonato sódico	0,02
Cloruro cálcico dihidratado	0,027
Cloruro férrico heptahidratado	0,00054
Solución madre "micro"	1 ml

35 en donde la solución madre "micro" es lo siguiente:

Componente	peso (g/l)
Acido bórico	1,43

Componente	peso (g/l)
Sulfato de zinc heptahidratado	0,11
Molibdato sódico dihidratado	0,195
Sulfato de cobre pentahidratado	0,04
Nitrato de cobalto	0,025
Cloruro de manganeso tetrahidratado	0,9

Después de 7 días de crecimiento, se midió la absorbancia de los cultivos a 480 nm, empleando un espectrofotómetro UV/Vis, para determinar el grado de crecimiento de las algas. Se tomaron tres lecturas para cada ejemplo, y después se promediaron. Las lecturas inferiores a 0,15 g fueron consideradas un exterminio completo. Los resultados son reflejados en la Tabla 1.

**TABLA 1**

Absorbancia a 480 nm

	<u>Media</u>	<u>Desv. típica</u>	<u>Resultado</u>
Ejemplo # 1	0,03	0,015	completo exterminio
Ejemplo # 3	0,07	0,028	completo exterminio
Ejemplo # 2 (Comparativo)	0,633	0,090	crecimiento

Las películas obtenidas a partir de dispersiones de los Ejemplos 1 y 3 eran muy hidrófobas, pero una prolongada inmersión de las películas en agua, hacía que absorbieran algo de agua. Sin embargo, estas películas perdían agua rápidamente cuando se las extraía del agua. La afinidad de absorción de agua a las películas depende de la concentración de sal solubilizadora de bajo peso molecular y de los tipos de segmentos blandos en la cadena de prepolímero. El siguiente método de ensayo sirve para determinar la absorción de agua por las películas:

Se prepararon películas según los Ejemplos 1 y 3, a temperatura ambiente, empleando una muestra desgasificada de la dispersión sobre un soporte de poliéster, utilizando un molde para cintas, es decir, se preparó un molde sobre lámina desprendible utilizando cinta de enmascarar de 0,07 mm de grosor. Se dejaron secar estas películas por la noche, a temperatura ambiente, durante 16 horas, seguidas de un día a 50 °C, y después un día a 65 °C. Se dejó enfriar la película durante un día antes de desprenderla del soporte de poliéster. Se cortaron seis trozos de muestra

(12 mm x 25 mm). Se pesaron las muestras y se sumergieron por completo en agua desionizada, a temperatura ambiente. Después de estar sumergidas durante un día, se extrajeron tres de estas muestras, se secaron dándolas golpecitos con toallitas de papel Kim-wipes, y se pesaron de nuevo. El aumento de masa fue expresado como incremento porcentual debido a la absorción de agua. Transcurridos siete días, se repitieron estos pasos para las tres muestras restantes. La absorción de agua del Ejemplo 4 a los 7 días es 10,5 %.

Determinación del tiempo hasta ausencia de pegajosidad del corte:

Se consideró que las películas obtenidas a partir de la dispersión del Ejemplo 1 ya no eran pegajosas, cuando la película no mostraba pegajosidad alguna al tocarla con el dedo, es decir, no se transfería material al dedo.

La película para este ensayo se preparó a 20 °C (68 °F) y humedad relativa de 50,5%. Se observaron los siguientes tiempos hasta ausencia de pegajosidad:

53 minutos para una película de 0,0635 mm de grosor

1 hora 38 minutos para una película de 0,1397 mm de grosor

#### **Ejemplo 4**

El Ejemplo se preparó de manera similar al procedimiento que se ha indicado para el Ejemplo 1. Primeramente se preparó un prepolímero terminado con isocianato, haciendo reaccionar 1,2 g de 1,6-hexanodiol, 36 g de Priplast 3196, 20 g de STEPANOL PH-56, 36 g de DESMODUR-W, 2 gotas de T-12, y 5 g de N-metil-pirrolidona (NMP) durante 2 horas 30 minutos a 80 °C. Después se hicieron reaccionar 4,5 g de N-MDEA durante otras 1,5 horas. A continuación se terminó parcialmente la cadena de este prepolímero terminado con isocianato, con 3,0 g de acrilato de hidroxietilo (HEA), continuando la reacción durante otras 1,5 horas. A continuación se redujo la temperatura hasta

65 °C y se añadieron 10 g de sal de DMAEMA-C-8 (preparada de una manera similar a la del Ejemplo 1 utilizando 1-bromooctano) disueltos en una mezcla de 5 g de NMP y 20 g de MEK, junto con 0,0647 g de

VAZO-52. Se polimerizó la disolución durante un total de seis horas, añadiendo otras dos porciones de 0,0650 g de VAZO-52, disueltos en 1 g de NMP, a intervalos de

5 2 horas.

Los 180 g de este producto resultante fueron dispersados en 170 g de agua que contenían 1,94 g de ácido acético. A continuación se prolongó la cadena, con

10 8,39 g de dihidrazida de ácido adípico a 40 °C durante 8 horas. El polímero tenía un peso equivalente de grupo estabilizante catiónico de 1318 g de polímero por equivalente, y un peso equivalente de grupo amonio cuaternario antimicrobiano de 4641 g de polímero por equivalente.

### Ejemplo 5

15 El presente Ejemplo se preparó de manera exactamente similar al Ejemplo 4, salvo por que se emplearon 5 g de sal DMEMA-C16. El polímero tenía un peso equivalente de grupo estabilizante catiónico de 1324 g de polímero por equivalente y un peso equivalente de grupo amonio cuaternario antimicrobiano de 9,154 g de polímero por equivalente.

Las propiedades mecánicas de los Ejemplos 4 y 5 se midieron utilizando un instrumento Instron, modelo 1123 modificado a 4400R (Instron Corporation, Canton, MA) con una velocidad de cabezal de 200 mm/minuto. El grosor de la muestra era aproximadamente 0,22 mm y el área de la sección transversal de las películas era 1,37 mm en promedio.

	Resistencia a la tracción (kPa)	Alargamiento (%)
Ejemplo 4	15930	256
Ejemplo 5	7560	196

### 20 Ejemplo 6 (Comparativo)

El presente Ejemplo se preparó de manera similar al Ejemplo 5 sin ninguna sal de amonio cuaternario.

### Ejemplo 7

25 El Ejemplo se preparó de manera similar al Ejemplo 4, salvo porque el prepolímero fue preparado a partir de 33 g de TEGO-HSI-2311, 0,25 g de TMP, 26 g de PRIPLAST-3192, y 26 g de DESMODUR-W. A este prepolímero se añadieron 1,5 g de HEA, y después se emplearon 3 g de sal DMAEMA-C-16 con Vazo-52, y se polimerizó como antes. El polímero tenía un peso equivalente de grupo estabilizante catiónico de 1207 g de polímero por equivalente y un peso equivalente de grupo amonio cuaternario antimicrobiano de 15208 g de polímero por equivalente.

### Ejemplo 8

30 Este Ejemplo ilustra la preparación de poliuretano terminado con grupos cuaternarios biocidas (metacrilato de alquilamidopropildialquil-(amonio cuaternario)-alquil-O-carbamato-N-etilo (IEMA-Incromine-R-Br)).

La sal de amonio cuaternario biocida con funcionalidad vinílica fue preparada a partir del producto de reacción de metacrilato de isocianatoetilo y un alquilamidopropildialquil(amonio cuaternario)-alcohol.

35 En primer lugar, se preparó como en el Ejemplo 3 un alquilamidopropil-dialquil(amonio cuaternario)-alcohol (Incromine-SB hecho reaccionar con 2-bromo-etanol para proporcionar el aducto de hidroxietilo (Incromine SB-OH)). Después se preparó la sal de acrilato-(amonio cuaternario) biocida de este (IEMA-Incromine) de la manera siguiente: Se cargaron 10 g de Incromine SB-OH, 30 g de metiletil-cetona,

40 10 g de N-metil pirrolidona (NMP) y 0,0013 g de hidroquinona a un matraz de tres bocas equipado con un condensador de reflujo, agitador y un termómetro. A esta mezcla se añadieron gota a gota, en el transcurso de una hora, y a temperatura ambiente, 3,12 g de metacrilato de isocianatoetilo (IEMA) en 10 g de metiletilcetona (MEK). Se calentó el matraz hasta 70 °C, se añadió una gota de dilaurato de dibutilestano, y se hizo reaccionar durante otras 3 horas y 20 minutos. Los datos de infrarrojo demostraron la desaparición completa del pico de isocianato ~ 2100 cm<sup>-1</sup>.

A continuación se preparó un prepolímero terminado con isocianato, de la manera que se indica a continuación:

Se añadieron 51 g de Priplast-3192, peso molecular 2000, 8 g de Tone 0210, peso molecular 830, 0,25 g de trimetilolpropano, 10 g de N-metilpirrolidona y 31 g de Desmodur-W a un reactor de resina equipado con un condensador, agitador, y un termómetro. Se calentó la mezcla hasta 80 °C, se mezcló durante 30 minutos, se añadieron 2 gotas de dilaurato de dibutilestano, y se hizo reaccionar durante 2 horas. A continuación se añadieron 4,5 g de N-metildietanolamina, y se hizo reaccionar durante 2 horas más.

Se añadieron 1,5 g de acrilato de hidroxietilo a este prepolímero terminado con isocianato, y se hizo reaccionar durante 1 hora y 45 minutos para proteger los extremos de una pequeña porción del isocianato. Se redujo a 60 °C la temperatura del anterior prepolímero parcialmente protegido en sus extremos, y se hizo burbujear nitrógeno a través del mismo. Se añadieron a este prepolímero 4,24 g de quat antimicrobiano de acrilato IEMA-Incromine SB, con 0,0689 g de Vazo-52 disueltos en

1 g de NMP, se hizo reaccionar durante 2 horas, y después se continuó la reacción durante otras 2 horas después de la adición de 0,0180 g de Vazo-52.

Los 80 g del producto de reacción precedente fueron dispersados en 155 g de agua que contenían 3,61 g de dihidrazida de ácido adípico y 1,52 g de ácido acético glacial, por medio de un homogenizador de rotor-estator durante 20 minutos. Después, la dispersión resultante se continuó mezclando a 1500 rpm, a 40 °C, durante 6 horas. Se obtuvo una dispersión blanca lechosa. Se produjo una película vertiendo la dispersión en un molde, y dejando que se evaporase el agua. Después de 7 días de inmersión en agua, la película curada mostró 14,8 % de absorción de agua. El polímero tenía un peso equivalente de grupo estabilizante catiónico de 1273 g de polímero por equivalente y un peso equivalente de grupo amonio cuaternario antimicrobiano de 14808 g de polímero por equivalente.

Procedimiento de ensayo antimicrobiano: Los experimentos se llevaron a cabo en placas para cultivo de tejidos "Costar" (de 6 pocillos, de poliestireno tratado para cultivo de tejidos, obtenidas de Corning Incorporated) con una capacidad de aproximadamente 10 ml de medio. Había 6 pocillos en una placa. Se revistió el fondo de los pocillos con los revestimientos de polímero, con un grosor de aproximadamente 0,05 mm, se curaron, se lavaron con metanol 1:1, y después abundantemente con agua esterilizada. A continuación se añadió a los pocillos el medio, un nutriente mineral para el cultivo de algas (véase el procedimiento de ensayo para algas acelerado) o un caldo de soja tréptico (Difco) para el cultivo bacteriano. Se añadieron "insertos" a tres pocillos, y tres pocillos se dejaron sin inserto. A continuación se inoculó el medio con algas (algas *Neochloris*, obtenidas de losetas de un tejado en Florida) o con bacterias (*Escherichia Coli* ATCC 25922). Un "inserto" es un manguito que cabe dentro del pocillo, y un extremo de este manguito (el fondo) está dotado de una membrana de policarbonato con un tamaño de poro de 0,2 micrómetros o inferior (obtenido como referencia número de Nunc Inc). De este modo, ninguna célula podía atravesar la membrana, pero cualquier sustancia soluble se movía libremente adentro y afuera del inserto. En los pocillos con inserto (había medio dentro del inserto y también medio fuera del inserto) las algas o bacterias fueron inoculadas dentro de los insertos, de manera que no había algas ni bacterias fuera de los insertos. En los pocillos sin insertos, las algas fueron inoculadas directamente en el medio presente en el pocillo, y estas algas o bacterias estaban en contacto con los revestimientos. En la Tabla 2 se muestran los resultados de los Ejemplos 4-8. En el caso de los Ejemplos

4-7 las pruebas se realizaron con bacterias. En el caso del Ejemplo 8 la prueba se realizó con algas.

Tabla 2

**Absorbancia a 480 nm**

Muestras	<u>Pocillo sin inserto</u>		<u>Dentro del inserto</u>		Resultado
	<b>Media</b>	<b>Desv. típica</b>	<b>Media</b>	<b>Desv. típica</b>	
Sin revestimiento (bacterias)	2,35	0,01	2,53	0,02	crecimiento
<b>Ejemplo 6</b> (testigo)	1,03	0,65	2,42	0,05	crecimiento
<b>Ejemplo 7</b>	0,32	0,40	2,50	0,02	exterminio sin lixiviación
<b>Ejemplo 4</b>	0,65	0,53	2,36	0,03	exterminio sin lixiviación

<b>Ejemplo 5</b>	0,49	0,41	2,43	0,01	exterminio sin lixiviación
<b>Ejemplo 8</b>	0,17	0,04	0,69	0,02	exterminio sin lixiviación
Sin revestimiento (algas)	0,79	0,03	0,58	0,05	crecimiento

**Media de 3 lecturas****Ejemplo 9**

Este Ejemplo ilustra la sal de amonio cuaternario biocida unida a polímero, disuelta en un disolvente no acuoso

5 Primeramente se preparó un prepolímero terminado con diisocianato, cargando 7,5 g de PC-1122, un policarbonato-diol de peso molecular 2000, obtenido de Stahl USA, Peabody, MA, 3,74 g de PH-56, 0,11 g de neopentilglicol, 70 g de acetona, 10 g de NMP, 0,22 g de Naugard-445, y 0,1 g de Tinuvin 292 en un matraz equipado con un agitador, entrada y salida para nitrógeno, y un termómetro. Se mezcló durante

10 minutos a 80 °C el contenido del matraz, y después se añadieron 7,1 g de Desmodur-W, seguido de 0,01 g de T-120 (un catalizador de mercapturo de estaño), obtenido de Air Products, Allentown, PA. Se hizo reaccionar la mezcla durante 2 horas y 10 minutos a 80 °C. Después se añadieron 0,76 g de N-metildietanolamina con 46 g de acetona, y se hizo reaccionar durante 1 hora y 10 minutos.

15 Al prepolímero terminado con isocianato resultante se añadieron 0,65 g de metacrilato de hidroxietilo y 0,0005 g de hidroquinona, y se continuó reaccionando durante una hora, para proteger parcialmente sus extremos. Después se añadieron 0,73 g de sulfato de dimetilo, y 45 g de acetona, y se hizo reaccionar durante

45 minutos. A ello se añadieron 0,2 g de Silane A-1170, obtenido de Union Carbide, y se hizo reaccionar durante otros 30 minutos.

Se redujo la temperatura del matraz hasta 60 °C, y después se añadieron 4 g de sal DMAEMAC-16 (preparada como en el Ejemplo 1) disueltos en un mezcla de

20 10 g de N-metilpirrolidona y 10 g de acetona. La polimerización de acrilato se llevó a cabo con 0,0349 g de AIBN en 1 g de NMP. Se diluyó adicionalmente la mezcla de reacción con 25 g de acetona. 2 horas después de la adición inicial de AIBN, se añadieron 0,0171 g de AIBN disueltos en 2 g de NMP, seguidos de 0,0181 g de AIBN en 20 g de acetona después de otras 2 horas. La polimerización se llevó a cabo durante un total de 6 horas.

25 Se añadió este prepolímero con funcionalidad quat a alcohol isopropílico que contenía 0,3 g de etilendiamina. Una vez terminada la adición, con buena mezcladura, se añadieron 0,3 g de EDA adicionales. Se obtuvo una disolución transparente. El polímero tenía un peso equivalente de grupo estabilizante catiónico de 1555 g de polímero por equivalente, y un peso equivalente de grupo amonio cuaternario antimicrobiano de 2309 g de polímero por equivalente.

**Ejemplo 10**

30 Este Ejemplo ilustra la preparación de prepolímero de poliuretano que contiene un compuesto vinílico de polioli que tiene dos grupos hidroxilo (por ejemplo mono-metacrilato de glicerilo), y el grupo vinílico es ulteriormente polimerizado con el compuesto de amonio cuaternario vinílico antimicrobiano sal de bromuro de metacrilato de N,N-dimetil-N-hexadecil-N-etil-amonio.

35 La composición se preparó primeramente cargando 38,01 g (0,0608 equivalentes) de Tone 0230, 12 g (0,0288 equivalentes) de Tone 0210, ambos disponibles de Union Carbide, y 10 g de N-metilpirrolidona (NMP), obtenida de BASF Corporation, en un matraz de reacción equipado con un agitador, condensador, termómetro y entrada y salida de nitrógeno, a 80 °C, y después 40,2 g (0,3068 equivalentes) de

Desmodur-W, disponible de Bayer Corporation, y una gota (0,015 g) de catalizador

40 T-120, disponible de Air Products, haciendo reaccionar durante una hora, y haciendo reaccionar adicionalmente una hora más con 3,99 g (0,0670 equivalentes) de

N-metildietanolamina. Se redujo la temperatura hasta 70 °C, se añadieron

2,0 g (0,0212 equivalentes) de monometacrilato de glicerilo, disponible de

Monomer-Polymer & Dajec Laboratories, Inc. (Feasterville, PA), junto con 0,004 g de hidroquinona, disponible de

Aldrich, disueltos en 10 g de metiletilcetona, y se continuó la reacción durante otra hora. Después se añadió 1 g (0,0029 moles) de Silane

A-1170, disponible de Union Carbide, y se hizo reaccionar durante una hora más.

5 En cada paso se determinó la compleción de la reacción cuantificando el exceso de NCO mediante un procedimiento de valoración estándar en el cual se utiliza un exceso de dibutilamina y se valora después por retroceso, con HCl, el exceso de dibutilamina después de la reacción.

A este prepolímero que contiene vinilo, que tiene extremos protegidos con

10 silano, se añadieron 10 g de sal de bromuro de metacrilato de N,N-dimetil-N-hexadecil--N-etil-amonio disueltos en una mezcla de 10 g de NMP y 50 g MEK, se mezcló durante 5 minutos a 50 +/- 2 °C, y después se añadieron 0,1 g de Vazo-52 disueltos en 1 g de NMP, y se llevó a cabo la reacción durante 2 horas a 52 °C. Después, para completar la polimerización, se añadieron dos porciones más de Vazo-52, cada una de 0,012 g, con un intervalo de 2 horas. Después de ello, se cuaternizó N-MDEA con

15 4,23 g de sulfato de dimetilo, disponible de Aldrich, durante 1 hora. 206,5 g del quat resultante que contenía prepolímero de poliuretano, se dispersaron y simultáneamente se prolongó su cadena en 190 g de agua con 3,2 g de etilenediamina, en un homogenizador Rotor-Stator, utilizando una mezcladora Omni durante 5 minutos, y se homogenizaron adicionalmente a 27580 kPa, utilizando un homogenizador Microfluidics, disponible de Microfluidics International Corporación, durante otros 5 minutos. Se obtuvo una dispersión lechosa blanca que tenía un tamaño de partícula de 458 nm, medido mediante un analizador de potencial Zeta Plus, de Brookhaven Instruments Corporation, y un contenido de sólidos de 22,1 %. El polímero tenía un peso equivalente de grupo estabilizante catiónico de 1451 g de polímero por equivalente, y un peso equivalente de grupo amonio cuaternario antimicrobiano de 4500 g de polímero por equivalente.

20

### Ejemplo 11

25 Este Ejemplo ilustra la preparación de prepolímero de poliuretano que contenía un compuesto vinílico de polioliol con dos grupos de hidrógeno activo (grupos hidroxilo), monometacrilato de glicerilo), un compuesto cuaternario biocida de monol, y la polimerización del grupo vinilo del compuesto polioliolvinílico con un compuesto vinílico de amonio cuaternario antimicrobiano (sal de bromuro de metacrilato de N,N-dimetil-N--hexadecil-N-etil-amonio).

El prepolímero se preparó de manera similar al Ejemplo 10 con 50 g de PH-56, 6 g (0,0226 equivalentes) de Tone 0200, 4 g de N-MDEA, 37 g de DESMODUR-W, 2 g de monometacrilato de glicerilo, 1 g de A-1170 y 10 g de NMP.

La reacción del prepolímero se llevó a cabo adicionalmente a 76 °C durante

30 1 hora 45 minutos con 5 g (0,010 equivalentes) de monol-quat (hidroxietil-Incromine SB, tal como se ha descrito en el Ejemplo 1) disueltos en una mezcla de 5 g de NMP y 30 g de MEK), y después se añadieron 5 g de sal de metacrilato de N,N-dimetil-N--hexadecil-N-etil-amonio con un mezcla de 5 g de NMP y 10 g de MEK, y se polimerizó durante 6 horas a 52 °C como antes, junto con 0,0599 g de Vazo-52, añadido en tres porciones. Después, 148 g del prepolímero que contenía dos tipos de restos de amonio cuaternario antimicrobiano fueron dispersados y simultáneamente se prolongó su cadena en 190 g de agua con 2,97 g de EDA, y se homogenizó como antes.

35

Se obtuvo una dispersión blanca lechosa que tenía un tamaño de partícula de 475 nm y un contenido de sólidos de 21,3%. El polímero tenía un peso equivalente de grupo estabilizante catiónico de 1488 g de polímero por equivalente, y un peso equivalente de grupo amonio cuaternario antimicrobiano de 3527 g de polímero por equivalente.

### 40 Ejemplo 12

Este Ejemplo ilustra la preparación de polímero con quat enlazado covalentemente, soluble en agua. Esta se llevó a cabo cargando 38,2 g de Variquat K-1215, disponible de Witco Corporation, 26,07 g de isoforona-diisocianato, disponible de Huls Corporation USA, y 10,85 g de acetona en un matraz equipado con un condensador, agitador, termómetro, y entrada y salida de nitrógeno, y haciéndolos reaccionar a 75°C durante 1 hora. Después se añadieron 45 38,4 g de Carbowax PEG 1000, disponible de Union Carbide, y se hizo reaccionar a 80°C durante 45 minutos. A continuación se añadieron 10,32 g de monol-quat (bromuro de estearamidopropil-N,N-dimetil-N--hidroxietil-amonio ("hidroxietil-Incromine SB"), preparado del mismo modo que en el Ejemplo 3) junto con 40 g de metiletilcetona, se hicieron reaccionar durante 3 horas a 80°C, y adicionalmente se hicieron reaccionar durante 2 horas a 70°C con 20 g más de MEK. Después, 20 g del prepolímero obtenido, con el quat así unido por enlace covalente, fueron dispersados y se prolongó su cadena en 300 g de agua que contenía 0,1 g de EDA, utilizando un homogenizador Rotor-Stator tal como se ha descrito antes. Se mezcló la dispersión durante otras 4 horas. Se obtuvo una dispersión incolora.

50

Se eliminó MEK de la dispersión, primeramente en una estufa de vacío durante 30 minutos y después calentando a

## ES 2 379 541 T3

55°C durante 4 horas en un Rota-Vapor. Se ajustó la concentración de polímero a 10% en peso. El polímero tenía un peso equivalente de grupo estabilizante catiónico de 1209 g de polímero por equivalente, y un peso equivalente de grupo amonio cuaternario antimicrobiano de 4910 g de polímero por equivalente.

La disolución de polímero se ensayó en cuanto a su actividad antimicrobiana mediante el método siguiente:

- 5 Se cultivó *Staphylococcus aureus* ATCC 14154 en una placa de agar con 5% de sangre de oveja. Se preparó una suspensión de este organismo en solución salina tamponada con fosfato, utilizando un medidor fotoeléctrico Klett-Summerson para conseguir la concentración deseada de aproximadamente  $1,0 \times 10^9$  unidades formadoras de colonias por mililitro (CFU/mL). Se realizó una dilución 1:10 de esta suspensión en solución salina tamponada con fosfato, para obtener aproximadamente  $1,0 \times 10^8$  CFU/mL.
- 10 Se realizaron disoluciones de ensayo con la muestra de polímero cuaternario, diluyéndolo 1:10 (al 1% de sólidos) y 1:40 (al 0,25% de sólidos) en agua estéril hasta un volumen final de 10 mL. Las disoluciones de ensayo diluidas fueron inoculadas con 0,1 mL de la suspensión de organismos, de manera que la solución de ensayo contenía aproximadamente  $1,0 \times 10^6$  CFU/mL. También se inocularon con organismos diez mL de solución salina tamponada con fosfato, que se utilizaron como testigo de cultivo. Se mezclaron los tubos por agitación por vórtices, y se
- 15 mantuvieron a temperatura ambiente durante el ensayo.

- Al cabo de 6 horas y 24 horas después de la inoculación de la disolución de ensayo, se transfirió una alícuota de 1,0 mL de cada muestra de ensayo a 9,0 mL de caldo neutralizante Dey Engley Neutralizing Broth. Se diluyeron secuencialmente las muestras en solución salina tamponada con fosfato y se prepararon placas de vertido a partir de las diluciones apropiadas, utilizando agar de soja tríptico. Se incubaron las placas a 37°C durante 48 horas, y se
- 20 determinó el número de unidades formadoras de colonias de acuerdo con métodos microbiológicos habituales.

### Resultados

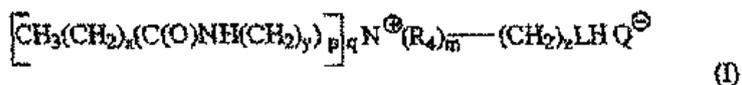
No se recuperaron organismos al cabo de 6 horas en ninguna dilución de la suspensión de ensayo. Por esta razón, no se realizó el ensayo a las 24 horas. El testigo de cultivo en PBS experimentó un crecimiento bacteriano de 6,13 log.

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica que comprende un polímero de poliuretano

derivado de un compuesto de poliisocianato y un compuesto con varios hidrógenos activos, teniendo dicho poliuretano desde 1000 g de polímero por equivalente hasta 22000 g de polímero por equivalente, de grupos amonio antimicrobianamente activos, unidos por enlace covalente, colgantes respecto al polímero de poliuretano en una posición terminal y/o como una cadena lateral a lo largo de la cadena principal del polímero de poliuretano, en donde el grupo amonio antimicrobianamente activo se deriva de un compuesto de la fórmula (I):

5



en la cual:

m vale 1 ó 2;

10 p vale 1;

y q = 1 ó 2 siempre que sea m+q = 3;

x vale de 6 a 20;

y vale de 2 a 8;

z vale de 2 a 10;

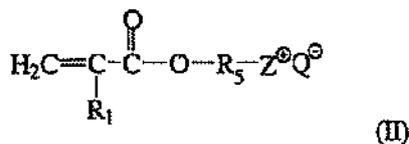
15 L es O, S, NR<sub>5</sub> ó NH, en donde R<sub>5</sub> es alquilo C<sub>1-4</sub> o bencilo;

cada R<sub>4</sub> es, de manera independiente, alquilo C<sub>1-4</sub>, fenilo o aralquilo C<sub>6-18</sub>; y

Q<sup>⊖</sup> es halógeno, alquilsulfato, carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfonato o fosfato;

o bien

un compuesto de alquilaminoacrilato de la fórmula (II):



20

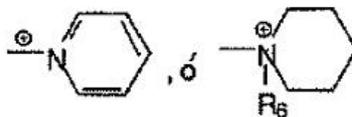
en la cual:

R<sub>1</sub> es H ó CH<sub>3</sub>

R<sub>5</sub> es un alquilenos C<sub>2-18</sub>;

Q<sup>⊖</sup> es un halógeno, alquilsulfato, alquilsulfonato o alquilcarboxilato;

25 Z<sup>⊕</sup> es -N<sup>⊕</sup>(R<sub>4</sub>)<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, -N<sup>⊕</sup>R<sub>4</sub>(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,



en donde:

R<sub>3</sub> es alquilo C<sub>8-20</sub>, bencilo, o bencilo sustituido; y

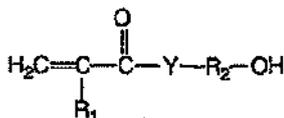
R<sub>6</sub> es H o alquilo C<sub>1-4</sub>.

2. La composición polimérica según la reivindicación 1, en donde el grupo

amonio cuaternario antimicrobiano se deriva de un compuesto de fórmula (I) y es una sal de alquilamidopropildimetilhidroxialquilamonio.

5 3. La composición polimérica según la reivindicación 1 ó 2, en donde el polímero de poliuretano comprende un resto estabilizante catiónico.

4. La composición polimérica según la reivindicación 1, en donde el al menos un grupo amonio cuaternario antimicrobiano se deriva de un compuesto de alquilaminoacrilato de la fórmula (II) y está situado en un grupo polimerizado por adición y en donde dicho polímero de poliuretano se deriva de un compuesto vinílico de monol y en donde los equivalentes totales de isocianato utilizados para formar dicho polímero de poliuretano son más que los equivalentes de grupos con hidrógeno activo aportados por dicho compuesto con varios hidrógenos activos utilizado para formar dicho polímero de poliuretano y dicho compuesto vinílico de monol o poliol, y el grupo de polimerización por adición se forma por reacción de dicho compuesto vinílico de monol o poliol con un compuesto vinílico que tiene al menos un grupo amonio cuaternario antimicrobiano y en donde dicho compuesto vinílico de monol está seleccionado de alcohol alílico, alilamina, o un compuesto hidroxialquilacrílico de la fórmula:



en la cual:

Y es O ó NH;

R<sub>1</sub> es H ó CH<sub>3</sub>

20 R<sub>2</sub> es un alquileo C<sub>2-8</sub>;

o sus mezclas.

5. La composición polimérica según la reivindicación 4, en donde el compuesto vinílico de monol es metacrilato de hidroxietilo o acrilato de hidroxietilo.

6. La composición polimérica según la reivindicación 4 en donde el compuesto de alquilaminoacrilato de la fórmula (II) está seleccionado del grupo de sales de

N,N-dimetil-N-alquil-N-alquilmetacroíl-amonio tales como sal de N,N-dimetil-N-dodecil--N-etilmetacroíol, sal de N,N-dimetil-N-hexadecil-N-etilmetacroílo, sal de N,N-dimetil-N--bencil-N-lauroilmetacroílo, sal de N,N-dimetil-N-(2,4-diclorobencil)-N-etilmetacroílo,

30 sal de N,N-dietil-N-hexadecil-N-etilmetacroílo, en donde el contraión está seleccionado de cloruro, bromuro, yoduro, (alquil C<sub>1-4</sub>)-sulfato, sulfato, o carboxilato.

7. Un método para prevenir el crecimiento de microorganismos sobre un sustrato, que comprende revestir el sustrato con una dispersión acuosa de un polímero biocida de poliuretano que comprende una composición de poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. Un artículo que comprende un sustrato revestido con la composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.