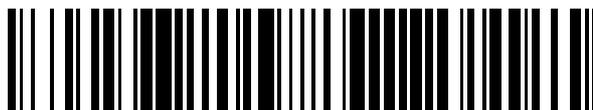


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 037**

51 Int. Cl.:

C07F 7/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2010 E 10718289 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2016 EP 2560979**

54 Título: **Preparación de una composición de organosilano de amonio sustancialmente cuaternizado y solución acuosa autoestabilizante de la misma**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.10.2016

73 Titular/es:

**SABANCI UNIVERSITESI (100.0%)
Orhanli
34956 Tuzla-Istambul, TR**

72 Inventor/es:

**TARALP, ALPAY;
MENCELOGLU, YUSUF;
SIMSEK, EREN y
ACATAY, KAZIM**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 586 037 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

Preparación de una composición de organosilano de amonio sustancialmente cuaternizado y solución acuosa autoestabilizante de la misma.

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a la formación de una composición de organosilano parcialmente cuaternizado a partir de una composición de dos componentes de los materiales de partida, a la preparación de una solución acuosa estable que comprende los componentes reconstituidos inertes e hidrolizables de dicha composición y al curado térmico de dicha solución acuosa sobre superficies, proporcionando un recubrimiento antimicrobiano.

10

Técnica anterior

15

Los organosilanos de amonio cuaternario (también clasificados como organosilil-aminas cuaternarias) del tipo $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11-17}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3\text{A}^-$ se forman normalmente cuaternizando la amina terciaria correspondiente con un reactivo de organosilano de 3-cloropropilo apropiado (Rxn-1). La misma estructura cuaternizada también se ha construido mediante una ruta de síntesis alternativa paralela, utilizando el cloruro de alquilo correspondiente para cuaternizar organosilano de 3-dimetilaminopropilo (Rxn-1'). En el presente documento el término "cuaternización" se refiere al acto de alquilar un grupo funcional de amina terciaria. Dichas reacciones de síntesis se han logrado en un estado fundido (es decir, sin disolvente) o en presencia de un disolvente. A su vez, dichos organosilanos de la forma general $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11-17}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3\text{A}^-$ pueden hidrolizarse para dar el organosilanol correspondiente, es decir $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11-17}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OH})_3\text{A}^-$, y proporcionarán, después de un procesamiento térmico, productos de condensación antimicrobianos de la forma general $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11-17}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OT})_{3-n}(\text{OH})_n\text{A}^-$, en la que $(\text{CH}_2)_{11-17}$ denota una cadena saturada alifática con una longitud de 11 a 17 unidades de carbono, R denota metilo o etilo, A^- denota un grupo saliente, a menudo un haluro o más a menudo cloruro, n denota un número entero de 0 a 2 (y más probablemente de 0 a 1) y T denota un asociado unido que comprende una o más unidades de organosilano y probablemente un ensamblaje que comprende asociaciones de oligosilsesquioxano y polisilsesquioxano de orden superior, así como un sustrato que porta grupos hidroxilo o una superficie entrelazable adecuada para la unión.

20

25

30

Como se documenta en la técnica anterior, se aplican temperaturas elevadas y tiempos de reacción prolongados en trabajos para promover la cuaternización máxima a lo largo del transcurso de la reacción. Las soluciones acuosas del producto cuaternizado resultante se preparan subsiguientemente mediante dilución/disolución directa del material. A este fin, el material se añade normalmente a una solución acuosa agitada vigorosamente.

35

40

45

50

La preparación de dichos organosilanos cuaternarios y su disolución subsiguiente en agua parece trivial; como se da a entender por medio de las ilustraciones del presente documento, dos procesos paralelos sencillos, es decir, Rxn-1 y Rxn-2, así como Rxn-1' y Rxn-2, producen el mismo producto acuoso. Impartir una estabilidad en almacenamiento a largo plazo, no obstante, a la solución de amina cuaternaria acuosa recién formada, representa un problema importante que atañe directamente a la utilización y a la comerciabilidad de dichas formulaciones antimicrobianas. La experiencia ha demostrado que las concentraciones acuosas moderadamente elevadas (por ejemplo del 2 al 5% en peso) son inestables y conducen a la sedimentación prematura de polímeros de tipo polisilsesquioxano. Para aumentar la vida útil y mejorar la estabilidad en almacenamiento, proporcionando así una formulación comercializable, se han aplicado varias estrategias siguiendo la cuaternización. Algunos de los enfoques comunes utilizados para aumentar la vida en almacenamiento han sido introducir aditivos tensioactivos, coordinar los extremos de silanol libres con estabilizantes tales como azúcares sencillos y moléculas de múltiples grupos hidroxilo, coordinar/asociar dichos hidrolizados de organosilano cuaternario con polímeros hidrófilos, incorporar disolventes no acuosos tales como el metanol tóxico, utilizar sistemas orgánicos acuosos alternativos y aplicar combinaciones de los mismos. En algunos casos, se han realizado ajustes de pH para maximizar los beneficios impartidos por un estabilizante. Hasta la fecha, la aplicación de dichas estrategias de post-cuaternización se ha demostrado que es clave y necesaria para obtener formulaciones basadas en agua comercializables. En consecuencia, estas formulaciones elaboradas, que se venden normalmente como concentrados acuosos al 5% en peso del producto cuaternizado, requieren un procesamiento y aditivos adicionales que transfieren costes adicionales al usuario final.

55

La patente US nº 6.376.696 y el documento WO 00/78770 divulgan un procedimiento de preparación de silano de amonio cuaternario a partir de tetradecildimetilamina y 3-cloropropiltrimetoxisilano, en el que el rendimiento durante la cuaternización es cuantitativo y el producto se disuelve y se estabiliza en una solución acuosa que contiene metilglicol como estabilizante activo.

60

El documento US nº 3.560.385 divulga un procedimiento de preparación de un silano de amonio cuaternario a partir de octadecildimetilamina y trimetoxisilano de 3-cloropropilo en metil-cellosolve. El rendimiento de la cuaternización es casi cuantitativo y dicho producto se disuelve fácilmente y se mantiene en agua gracias al metil-cellosolve, que actúa como estabilizante activo.

65

El documento US nº 6.613.755 divulga un procedimiento para disolver soluciones metanólicas de aminas cuaternarias en agua, proporcionando una concentración total inferior al 1% en peso con respecto a la solución de

agua-metanol final.

El documento US nº 6.632.805 y el documento WO 97/41729 se refieren a un procedimiento de preparación de un silano de amonio cuaternario a partir de octadecildimetilamina y trimetoxisilano de 3-cloropropilo. Siguiendo un procedimiento que aplica control del pH y la adición de un estabilizante activo se obtiene una solución de las especies intermedias de trioxasilbicciclooctilo. Los estabilizantes incluyen pentaeritritol, tris(hidroximetil)etano, tris(hidroximetil)metano y compuestos similares.

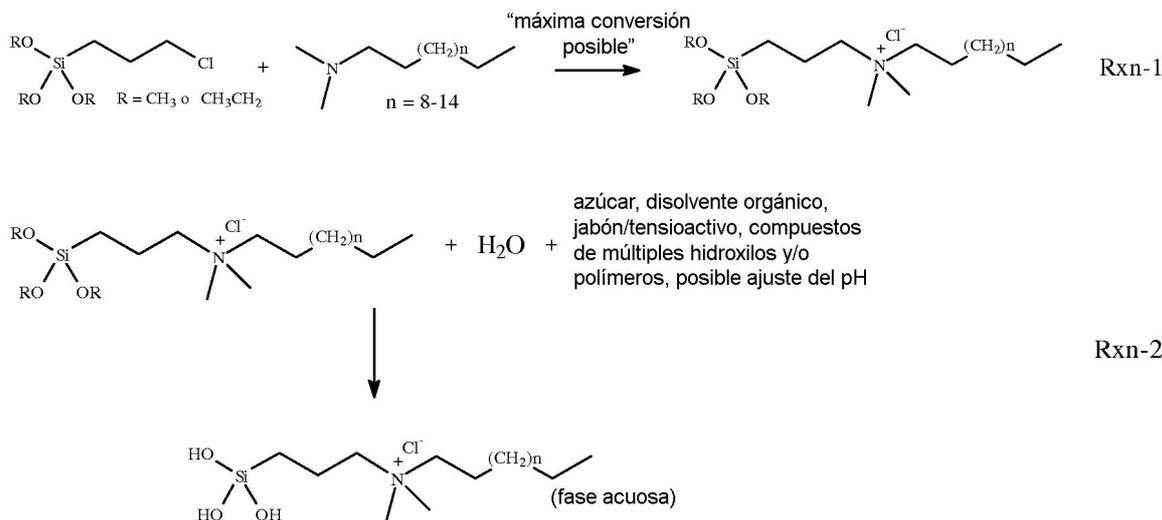
El documento US 2005008613 se refiere a proporcionar una serie de vehículos en fase sólida novedosos recubiertos con un organosilano de amonio cuaternario. Este documento acentúa la aplicación superficial de una solución de organosilano de amonio cuaternario en contraste al fomento de solubilidad en fase de solución y de estabilidad a largo plazo. Este trabajo se distingue también técnicamente porque los vehículos en fase sólida se utilizan como soporte del recubrimiento de organosilano de amonio cuaternario unido superficialmente. Los vehículos no forman parte de la invención.

El documento JP 2091008 se refiere a la obtención de un polvo hidrosoluble antimicrobiano que comprende una suspensión coloidal formada por una combinación de un hidrolizado de organosilano de amonio cuaternario, una sal supresora de la transpiración, almidón, arcilla y sacarosa.

El documento US 20080181862 se refiere a la preparación de un polisiloxano antimicrobiano. Como parte de esta realización, se cuaterniza un organosilano de dimetilaminopropilo utilizando un haluro de alquilo y el producto resultante se solvata en metanol pero no en agua.

El documento US 2010/0028462 se refiere a la preparación de un hidrolizado de organosilano de amonio cuaternario estable en agua. A este respecto, la clave para conservar la estabilidad es la incorporación de un tensioactivo no iónico.

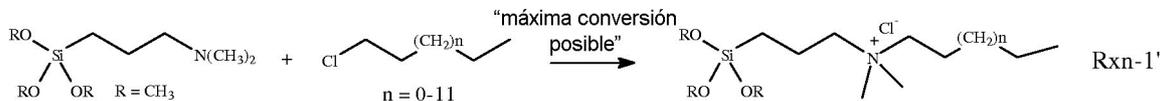
Ejemplificando el alcance total de la técnica anterior, Rxn-1 y Rxn-2, así como Rxn-1' y Rxn-2, representan colectivamente el proceso de cuaternización, hidrolización y solubilización (con estabilizantes) del organosilano, proporcionando una solución acuosa estable del hidrolizado de organosilano de amonio cuaternario correspondiente. De las dos rutas de síntesis paralelas, la primera (es decir, Rxn-1 y Rxn-2) define el procedimiento industrial más predominante.



Para maximizar la transformación de aminas terciarias y reactivos de organosilano en el organosilano de amonio cuaternario antimicrobiano correspondiente (Rxn-1), se utilizan normalmente temperaturas superiores a 100°C. En la práctica, se ha informado que las conversiones máximas típicas pueden obtenerse en el orden del 90-95% con respecto al reactivo limitante (Rxn-1). Dado que la rápida precipitación ha representado el problema principal durante la reconstitución acuosa de dichos productos, los trabajos anteriores para mejorar la estabilidad en fase acuosa han informado de la utilización de uno o más de muchos aditivos estabilizantes potenciales. De forma más general, estos estabilizantes pueden clasificarse como azúcares, jabones/tensioactivos, codisolventes compatibles con agua, quelantes de grupos silanol y polímeros hidrófilos (Rxn-2). En algunos casos han sido necesarios ajustes del pH como una condición previa para optimizar los beneficios de dichos estabilizantes. En el caso de Rxn-1', un haluro de

alquilo se hace reaccionar con trimetoxisilano de 3-dimetilaminopropilo, proporcionando el mismo producto de organosilano cuaternario. Actualmente, no obstante, la conversión de materiales de partida en producto puede producirse casi completamente a temperaturas de reacción ligeramente inferiores, tales como 90°C, aparentemente debido a la elevada reactividad del sistema en cuestión.

5



Breve descripción de la invención

10 La presente invención define un procedimiento para preparar una composición antimicrobiana de organosilano de amonio parcialmente cuaternizado, cuyos componentes, cuando están totalmente disueltos en agua, muestran autoestabilización y una vida en almacenamiento prolongada. En el presente documento, el término "parcialmente" se utiliza para indicar una formación significativamente inferior a la cuantitativa del producto de organosilano de amonio cuaternizado durante las reacciones de alquilación (Rxn-2-1 y Rxn-2-1'). El término "autoestabilizante" se refiere a la interacción entre agua y los productos de la reacción de cuaternización, y al hecho de que los componentes de estos productos proporcionan colectivamente una solución acuosa estable, que evita cualquier manipulación posterior o la necesidad de ingredientes potencialmente caros para proporcionar un concentrado acuoso comercializable.

20 Otro objetivo de la presente invención es dar a conocer un procedimiento para resolver el problema de inestabilidad y de vida útil reducida de los hidrolizados de organosilano de amonio cuaternario acuoso. El enfoque expresado en el presente documento consiste en explotar el concepto aparentemente no relacionado de interrupción de la reacción de cuaternización que confiere estabilidad a los componentes reconstituídos en agua de la composición.

25 Otro objetivo de la presente invención es definir un procedimiento económico y técnicamente sencillo para preparar una solución acuosa estable que contiene hidrolizados de organosilano de amonio cuaternizado.

30 Otro objetivo de la presente invención es definir un procedimiento para preparar una solución acuosa estable que contienen hidrolizados de organosilano de amonio cuaternizado sin recurrir a estrategias de estabilización establecidas basadas en la utilización de azúcares sencillos, tensioactivos, moléculas que contiene múltiples hidroxilos y polímeros hidrófilos como aditivos obligatorios.

Descripción detallada de la invención

35 La presente invención se refiere a la preparación de una composición sin disolvente que comprende organosilanos de amonio cuaternizado, es decir, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11-17}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_{1-6}\text{Si}(\text{OZ})_3\text{X}^-$ y materiales de partida no utilizados que después de disolución en agua proporcionan una solución acuosa estable, que contiene hidrolizados de organosilano (es decir, solutos de organosilanol) principalmente del tipo $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11-17}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_{1-6}\text{Si}(\text{OH})_3\text{X}^-$. Estos hidrolizados de organosilano, a su vez, forman un recubrimiento cuaternario antimicrobiano, es decir $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11-17}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_{1-6}\text{Si}(\text{OT})_{3-n}(\text{OH})_n\text{X}^-$, después de un curado térmico, a un sustrato adecuado. En el presente documento, $(\text{CH}_2)_{11-17}$ denota una cadena alifática saturada o insaturada que abarca de 11 a 17 unidades de carbono. La cadena de carbono $(\text{CH}_2)_{1-6}$ se refiere a una longitud de 1 a 6 átomos de carbono, Z es acetoxi y/o cualquier grupo alcoxi con una longitud de carbonos de 1 a 4, X⁻ es un grupo saliente unido al extremo del hidrocarburo y que comprende uno o más de cloro, bromo, yodo y grupos con una estructura de sulfonato, sulfato, fosfonato y fosfato, n denota un número entero de 0 a 2 (y más probablemente de 0 a 1), y T denota un asociado unido que comprende una o más unidades de organosilano y probablemente un ensamblaje que comprende asociaciones de oligosilsesquioxano o polisilsesquioxano de orden superior, así como un sustrato que porta grupos hidroxilo o una superficie entrelazable adecuada para la unión. Dos características distinguen la presente invención de la técnica anterior. Una característica es la formación de una solución acuosa estable, constituida por (1) los productos de hidrólisis del componente organosilil-amina cuaternaria, es decir, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11-17}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_{1-6}\text{Si}(\text{OH})_3\text{X}^-$; (2) los materiales de partida hidratados y (cuando proceda) hidrolizados de dicha organosilil-amina cuaternaria, también presentes en cantidades sustanciales en la composición; y (3) potencialmente cualesquiera subproductos secundarios de la reacción de cuaternización hidratados y (cuando proceda) hidrolizados que puedan surgir durante el calentamiento. La segunda característica de la invención, un rasgo relacionado, es su capacidad para formar una solución acuosa estable utilizando esta composición de organosilano de amonio parcialmente cuaternizado sin recurrir a la adición de estabilizantes, formulaciones elaboradas o a manipular de otro modo la solución acuosa reconstituída. Por lo tanto, la composición misma es autoestabilizante en agua.

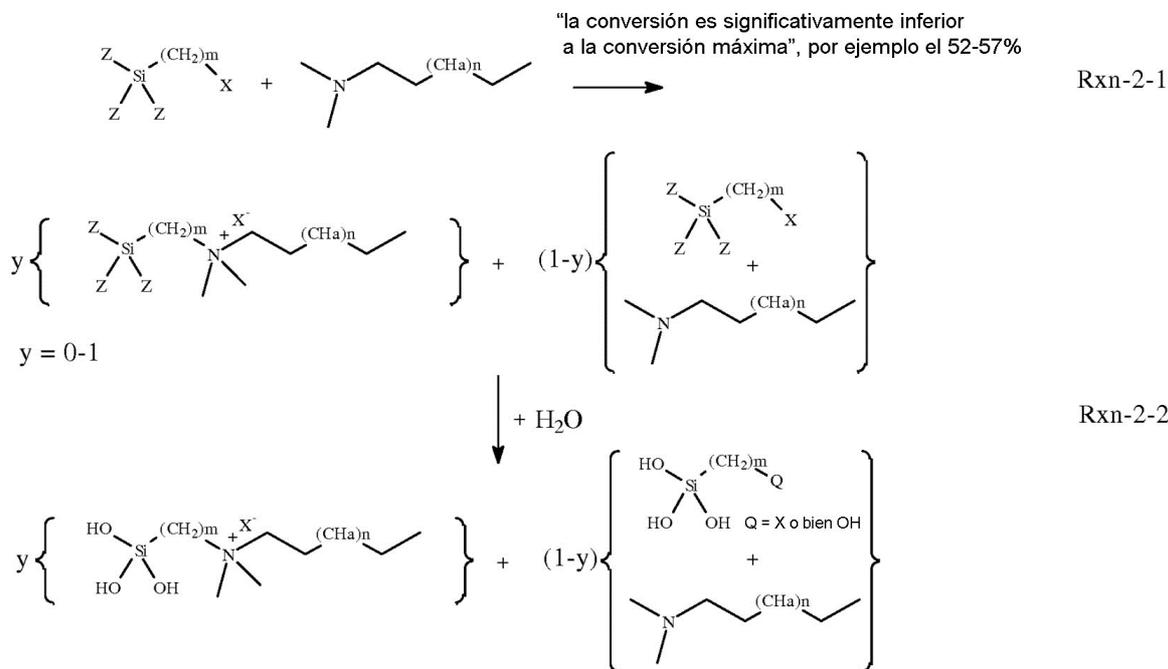
60 Al igual que los organosilanos de amonio cuaternario señalados en la técnica anterior, la composición de organosilano de amonio parcialmente cuaternizado de la presente invención se forma normalmente mediante cuaternización de la amina terciaria correspondiente con un reactivo de organosilano de 3-cloropropilo apropiado, o

cualquier reactivo de organosilano de alquilo que porte un grupo saliente adecuado, X, en el extremo de la cadena de alquilo (Rxn-2-1). De forma similar, la invención también describe la cuaternización del agente de alquilación correspondiente y un organosilano de dimetilamino-alquilo (Rxn-2-1') apropiado. La reacción de cuaternización puede realizarse en estado fundido o utilizando un disolvente, pero el primer medio de reacción es preferente y constituye el foco de la invención. Entre los componentes, la actividad antimicrobiana de la presente composición se refiere a aquella fracción de la composición que porta el componente estructural de organosilano de amonio cuaternario, es decir, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11-17}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_{1-6}\text{Si}(\text{OZ})_3\text{X}$. Una vez la composición parcialmente cuaternizada se ha reconstituido con agua, el componente cuaternizado se hidroliza, formando $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11-17}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_{1-6}\text{Si}(\text{OH})_3\text{X}$. Las soluciones acuosas reconstituidas pueden aplicarse a lo largo de la mayor parte de los sustratos que portan grupos hidroxilo superficiales. Como alternativa, dichas soluciones pueden perfundirse en medios permeables o porosos. Durante la etapa de procesamiento térmico subsiguiente, se reticularán los hidrolizados de organosilano, proporcionando productos de condensación de polisilsesquioxano a lo largo del sustrato y (cuando proceda) dentro del sustrato. El componente antimicrobiano, en particular, puede describirse como $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11-17}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_{1-6}\text{Si}(\text{OT})_{3-n}(\text{OH})_n\text{X}$.

El aspecto innovador de la invención se refiere a una serie realizada previamente de investigaciones domésticas en las que se reevaluaron determinadas características de la técnica anterior. Al forzar la reacción de cuaternización, se sintetizaron alquilo de cadena larga-aminas cuaternarias de la forma $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11-17}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_{1-6}\text{Si}(\text{OZ})_3\text{X}$ con un rendimiento casi cuantitativo. Al realizar dicha conversión alta del producto se obtuvieron sólidos cerosos. Estos sólidos demostraron ser dispersables en condiciones acuosas. Según la técnica anterior, no obstante, se ha demostrado que la estabilidad en fase acuosa de estos compuestos es insatisfactoria; en particular, se ha señalado la sedimentación de especies de silsesquioxano dentro de un corto periodo. En un intento de entender mejor la aparición de sedimentación, se interrumpieron deliberadamente una serie de reacciones de cuaternización, es decir, el calentamiento se terminó antes de que la síntesis se hubiera completado. Además, el punto de terminación de cada ensayo en esta serie se varió de modo que la composición resultante de cada ensayo reflejara una conversión de producto diferente. Aunque esos ensayos que se acercan sustancialmente a la cuaternización máxima proporcionaron aún soluciones inestables, los ensayos que proporcionaron conversiones del producto aproximadamente del 52 al 57% en particular proporcionaron un material viscoso sin disolvente que se señaló que se disolvía fácilmente en agua a concentraciones de hasta el 12,5% en peso, proporcionando soluciones estables en particular a concentraciones del 10% en peso o inferiores. Conversiones de producto inferiores (es decir, rendimientos < 52% en base al reactivo limitante) también formaron aún soluciones acuosas estables. No obstante, el límite inferior de autoestabilización no se evaluó en vista a que solo el componente cuaternario sería antimicrobiano y, por lo tanto, de interés comercial. Lo que pudo afirmarse fue que esta composición, que está constituida por la amina cuaternaria diana, una porción sustancial de materiales de partida sin utilizar y potenciales subproductos secundarios de los mismos, se había disuelto en agua, formando una solución acuosa a temperatura ambiente, que mostraba una estabilidad en almacenamiento en fase acuosa mucho mejor que lo que se podría haber anticipado en base a la información disponible en la técnica anterior. En consecuencia, la etapa o la característica distintiva de la presente invención se pudo definir fácilmente en que se había obtenido una formulación estable sin recurrir a la utilización de aditivos o de manipulaciones químicas adicionales. Dichos hallazgos solo se aplicaron a conversiones de producto que no superaban significativamente el 57% de rendimiento en base al reactivo limitante. Según nuestra experiencia, una conversión de producto que proporcionó del 45 al 65% del componente de amonio cuaternario proporcionó resultados aceptables, encontrándose el intervalo óptimo en del 52 al 57%. Los ensayos indicaron que las soluciones madre acuosas al 5% en peso habían conservado su solubilidad, aplicabilidad superficial, rapidez de unión después del curado y actividad antimicrobiana incluso después de dejarlas envejecer durante 24-30 semanas a temperatura ambiente. Además, las formas curadas del hidrolizado de organosilano de amonio cuaternario mostraron actividad antimicrobiana después de 40 lavados repetidos.

Como parte de la descripción detallada de la invención, Rxn-2-1 y Rxn-2-2, así como Rxn-2-1' y Rxn-2-2', representan dos rutas de síntesis independientes y paralelas. Para imponer la cuaternización, la composición de partida, es decir, la mezcla de los dos materiales de partida, se transforma parcialmente mediante aplicación de calor. En consecuencia, el término "y" en Rxn-2-2 y Rxn-2-2' indica la fracción molar, es decir, un número de 0 a 1, de los componentes encontrados en la composición resultante después de la reacción. Como puede observarse, ambas síntesis proporcionarán el mismo componente de organosilano parcialmente cuaternizado. Otros componentes indicados en la composición final diferirán entre las dos rutas de síntesis. Aunque las ilustraciones representan específicamente la reacción de cantidades estequiométricas de precursores, existe alguna flexibilidad en la elección de la relación de reactivos, como se indicará subsiguientemente en el texto. En la primera ruta de síntesis (Rxn-2-1), un reactivo de organosilano de alquilo funcionalizado en los extremos se hace reaccionar con una amina terciaria. La letra m representa un número entero de 1 a 6, n representa un número entero de 8 a 14, Z es acetoxi y/o cualquier grupo alquilo con una longitud de carbonos de 1 a 4, Q es X u OH, siendo este último el resultado final de la hidrólisis, y X es un grupo saliente unido al extremo de $(\text{CH}_2)_m$ y que está constituido por uno o más de cloro, bromo, yodo, y grupos con una estructura de sulfonato, sulfato, fosfonato y fosfato. El producto de Rxn-2-1 se hidroliza subsiguientemente en agua según Rxn-2-2. En la segunda ruta de síntesis (Rxn-2-1'), un organosilano de dimetilaminoalquilo funcionalizado en los extremos se hace reaccionar con un hidrocarburo lineal que porta un grupo saliente primario. De nuevo, la letra m representa un número entero de 1 a 6, n es un número entero de 8 a 14, Z es acetoxi y/o cualquier grupo alquilo con una longitud de carbonos de 1 a 4, Q es X u OH, siendo el último grupo un producto de la hidrólisis, y X es un grupo saliente unido al extremo del hidrocarburo y que

está constituido por uno o más de cloro, bromo, yodo, y grupos con una estructura de sulfonato, sulfato, fosfonato y fosfato.

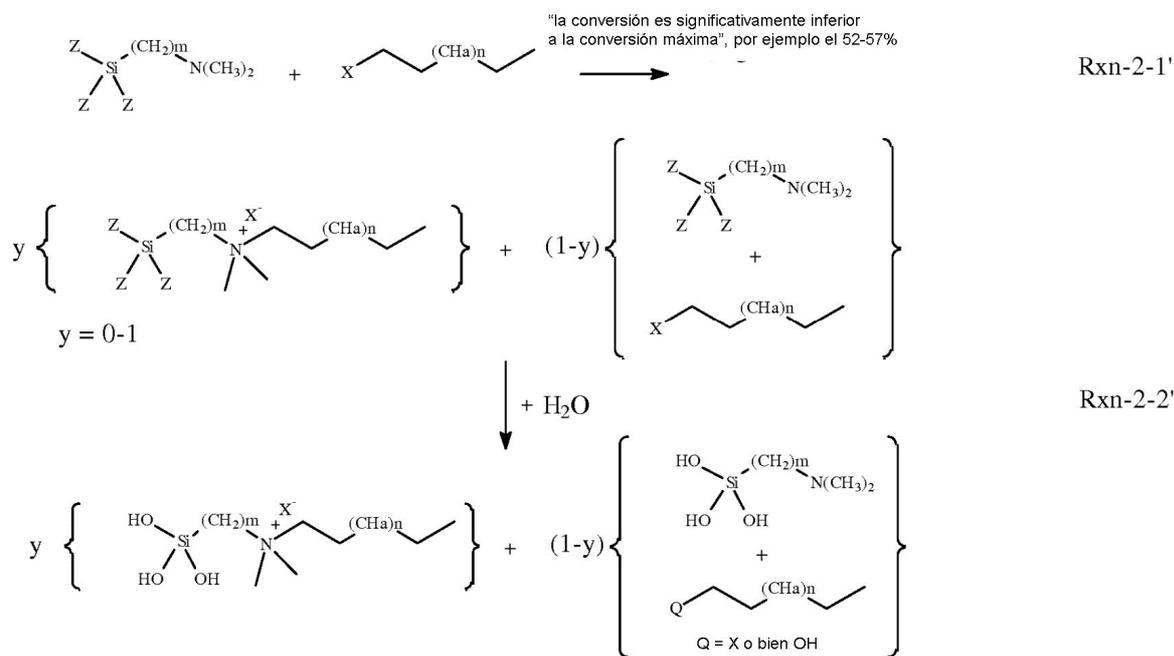


5 En cualquier enfoque paralelo, se aplicó el principio de conversión de producto deliberadamente limitante, proporcionando de este modo rendimientos que fueron considerablemente inferiores a los de la técnica anterior. En cualquier enfoque paralelo, se obtuvieron los mismos beneficios; la composición, una vez reconstituida apropiadamente en agua, fue inherentemente autoestabilizante a temperatura ambiente y no precipitó de la solución.

10 Normalmente, la composición parcialmente cuaternizada se reconstituye en una cantidad de agua que varía de 9 a 39 veces y preferentemente de 18 a 20 veces en peso, para proporcionar una solución de hidrolizados cuaternizados, materiales de partida solvatados y materiales de partida hidrolizados. Los componentes subproductos adicionales secundarios también son posibles, en función de la naturaleza de la reacción y de las condiciones.

15 Remitiéndose al punto original, el producto de hidrólisis de interés comercial corresponde a $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11-17}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_{1-6}\text{Si}(\text{OH})_3\text{X}^-$, en el que “a” es 1 o 2, $(\text{CH}_2)_{1-6}$ denota una longitud de cadena de carbono entre 1 y 6 y $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11-17}$ denota una cadena de alquilo saturada o insaturada de 12 a 18 unidades de carbono. Sea como fuere, la cantidad significativa de materiales de partida solvatados y sus productos de hidrólisis (véanse Rxn-2-2 y Rxn-2-2’), no obstante, tiene un papel decisivo en la promoción de la estabilidad en fase de solución del producto final de organosilanotriol cuaternizado. Así, todos los componentes de la composición post-reacción (es decir, el escenario

20 después de Rxn-2-2 y Rxn-2-2’) son importantes para promover las características novedosas de la presente invención.



En la primera etapa de la invención (es decir, véanse Rxn-2-1 y Rxn-2-1'), la composición de organosilano de amonio parcialmente cuaternizado se preparó mediante incubación de los componentes organosilano y amina terciaria correspondientes sin disolvente a temperaturas elevadas. El porcentaje de conversión antes de la terminación de la reacción de cuaternización, una característica clave de la síntesis, fue significativamente inferior en comparación con la técnica anterior (Rxn-1 y Rxn-1'). De hecho, la conversión de producto óptima para promover la autoestabilización en agua se encontró que varía del 52 al 57% cuando se calculó en base al reactivo limitante. Forzando la reacción de cuaternización (es decir, con temperaturas más elevadas o tiempos de reacción más prolongados) se producen conversiones de aproximadamente el 80% o superiores, pero la composición formada no se disuelve bien y/o no se conserva bien por sí misma en agua. La temperatura de reacción ideal es aproximadamente 115°C, no obstante, dicha composición puede transformarse a una temperatura en el intervalo comprendido entre 85 y 130°C y preferentemente entre 113 y 118°C. Temperaturas aún más elevadas darán como resultado la descomposición térmica de los componentes, mientras que temperaturas innecesariamente bajas proporcionarán tiempos de reacción impracticablemente largos y pueden facilitar la entrada de humedad atmosférica. La composición debe protegerse de la humedad atmosférica durante la reacción y después de la reacción. La estequiometría de los reactivos también desempeña un papel en la reacción de cuaternización y el efecto de autoestabilización. Por ejemplo, la relación molar de amina terciaria con respecto a organosilano preferida fue de 1:1 (Rxn-2-1). De forma similar, la relación mol/mol de cloruro de alquilo con respecto a organosilano preferida fue 1:1 (Rxn-2-1'). Un exceso molar de hasta el 50% de amina terciaria (Rxn-2-1) o de agente de alquilación (Rxn-2-1') también produjo buenos resultados. Por el contrario, cualquier relación con un exceso molar significativo de organosilano (por ejemplo, superior al 15%) puede proporcionar una composición que no se disuelve bien y/o no se autoestabiliza en agua. Por lo tanto, la relación molar potencialmente útil de reactivos se encuentra dentro del intervalo comprendido entre 0,85 y 1,5 (es decir, moles de amina terciaria/moles de agente de alquilación).

Al formar los hidrolizados correspondientes como soluciones acuosas reconstituidas (Rxn-2-2 y Rxn-2-2'), el problema de precipitación indicado en la técnica anterior se eliminó. Por lo tanto, el acto de convertir parcialmente los materiales de partida parece desempeñar un papel clave en la supresión de la precipitación. Es evidente que no sería necesaria una manipulación posterior de las soluciones acuosas en la formación de un producto comercializable. Volviendo a la técnica anterior (Rxn-2), los aditivos se utilizan necesariamente para suprimir o para retardar la formación de precipitados en el medio acuoso (Rxn-2).

Debe evitarse el agua dura como disolvente de la reconstitución, dado que los iones parecen tener un efecto perjudicial sobre la estabilidad. Por el contrario, el agua destilada es innecesariamente pura para dicha aplicación. Un grado de agua que mantenga las prestaciones adecuadas ha sido el grado desionizado. Después de interrumpir la reacción, la composición parcialmente cuaternizada debería enfriarse y alimentarse a un recipiente de agua agitada vigorosamente sin ningún retraso innecesario. Dado que la composición absorbe fácilmente la humedad atmosférica, si no se actúa convenientemente se obtiene como resultado la reticulación de componentes yuxtapuestos en la composición sin disolvente, proporcionando un material insoluble en agua dentro de un periodo corto de exposición al aire. La temperatura óptima de reconstitución parece encontrarse en el intervalo comprendido

entre 13 y 40°C y preferentemente a temperatura ambiente (es decir, 24°C). Ambos componentes, es decir, agua y la composición cuaternizada, se combinan dentro de este intervalo de temperatura. Una temperatura excesiva durante el acto de disolución estropea el producto, presumiblemente mediante la formación de unidades de sesquioxano y partículas a escala nanométrica. Los intentos para disolver el producto cuaternizado en condiciones excesivamente frías también se han encontrado con dificultades.

Parte experimental

Ejemplo 1: Síntesis de la composición de organosilano de amonio parcialmente cuaternizado

Se combinaron dimetilcocoamina, marca Farmin DM24C, (11,4 g; con una composición típica de C12: 49%, C14: 20%, C16: 11%, C18: 10%) y trietoxisilano de 3-cloropropilo, marca GE A-143, (8,5 g) en un reactor ligeramente tapado (o aislado de fuentes de humedad en el caso ideal) y protegido de la luz. Con agitación constante, la temperatura se aumentó de forma gradual a 115°C. Esta temperatura interior se mantuvo hasta que el porcentaje de conversión se hubo cuantificado (véase más adelante) y se hubo considerado óptimo, en un caso típico, calentando de 24 a 48 h se proporcionaría un porcentaje de conversión del 52 al 57%. Durante el transcurso del calentamiento, se observó una decoloración gradual de la composición fundida. Al retornar a la temperatura ambiente, se obtuvo una masa amarilla oscura transparente viscosa.

Ejemplo 2: El cálculo del % de conversión utilizando tetrafenilborato de sodio como agente valorante

Una muestra (de 0,3 a 0,5 g) de la masa parcialmente cuaternizada se agrupó y se disolvió en 100 ml de agua destilada. Veinte mililitros de la solución se alimentaron a un segundo recipiente y se diluyeron con otros 50 ml de agua destilada. Se añadieron cinco mililitros de un tampón de pH 10 que comprende 100 ml de Na₂HPO₄ 0,2 M y 6 ml de Na₃PO₄ 0,25 M. Se añadió solución de azul de bromofenol (12 gotas). Con un mezclado vigoroso, se añadió cloroformo (30 ml) y la reacción se dejó asentar durante varios minutos. Una vez completada la fase de separación, se observó un color azul en la capa del fondo. Con un mezclado más suave, se añadió tetrafenilborato de sodio (0,01 M) hasta que se observó que el color azul se había transferido completamente a la capa superior. El % de conversión se estimó según la ecuación siguiente:

$$\% \text{ de conversión} = (0,5 \times \text{volumen de punto final} \times [\text{NaBPh}_4] \times \text{peso molecular aparente de la muestra}) / (\text{masa de muestra en gramos})$$

Ejemplo 3: Hidrólisis de la composición de organosilano de amonio parcialmente cuaternizado en agua, proporcionando una solución autoestabilizada

Cinco partes (en peso) de la composición de organosilano de amonio parcialmente cuaternizado preparada en el ejemplo 1 se retiraron del reactor original. Sin ningún retraso, este material se añadió a 95 partes de agua desionizada con agitación rápida. Se obtuvo como resultado una solución que no precipita durante 4-5 meses cuando se almacena a temperatura ambiente y que resiste los ensayos de congelación-descongelación. Se prepararon soluciones de hasta el 10% en peso de este modo, pero su estabilidad en almacenamiento fue más corta, lo que implica una concentración óptima del 5% en peso.

Ejemplo 4: Preparación a escala piloto de una solución acuosa autoestabilizada al 10% en peso del producto sin disolvente

Se sellaron dimetilcocoamina, marca Farmin DM24C, (8,59 kg) y trietoxisilano de 3-cloropropilo, marca GE A-143, (6,41 kg) dentro de un reactor de acero inoxidable 316. Con agitación constante, la temperatura se aumentó gradualmente a 115°C. Esta temperatura interna se mantuvo hasta que se identificó un porcentaje de conversión del 53%. Aún sellado, el medio de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto (5 kg) se vertió sobre una solución agitada rápidamente de agua desionizada (45 kg) a temperatura ambiente. Se observaron inicialmente formación de espuma y una apariencia turbia blanca, que desapareció después proporcionando una solución transparente estable.

Ejemplo 5: Aplicación de la solución de organosilanotriol autoestabilizada a materiales textiles

La solución de organosilanotriol autoestabilizada preparada en el ejemplo 3 se diluye 20 veces en agua y se transfiere a un tanque. Los materiales textiles se sumergen en el medio y se retira este último. Los materiales textiles se hacen pasar a través de rodillos para eliminar por compresión el exceso de líquido. Por último, estos organosilanotrioles se curan secando los materiales textiles en aire caliente (de 80 a 90°C).

Ejemplo 6: Aplicación de la solución de organosilanotriol autoestabilizada a superficies inorgánicas

La solución de organosilanotriol autoestabilizada preparada en el ejemplo 3 se diluye 20 veces en agua. Se recubren por inmersión en el medio o se pulverizan hasta estar totalmente húmedos azulejos de cerámica. Los azulejos se secan después totalmente en aire caliente (de 80 a 90°C).

Ejemplo 7: Aplicación de la solución de organosilanol autoestabilizada a superficies orgánicas La solución de organosilanol autoestabilizada preparada en el ejemplo 3 se diluye 20 veces en agua. Se pulveriza con la misma cartón hasta que esté totalmente humedecido y se seca totalmente en aire caliente (de 80 a 90°C).

5

Ejemplo 8: Hallazgos de actividad antimicrobiana

Material	Recuento de colonias	Porcentaje de destrucción
Satén, sin lavar	1	97,4
Satén, 20 lavados	6	84,6
Algodón, sin lavar	1	97,8
Algodón, 20 lavados	1	97,8

10 Se realizaron lavados según ensayos de rapidez de lavado estándar. El crecimiento bacteriano y la cuantificación se llevaron a cabo según procedimientos estándar. En la tabla siguiente, el patógeno utilizado fue *Staphylococcus aureus*. Todos los datos de cuantificación se realizaron con referencia a tejidos nativos, que se lavaron y se inocularon de forma similar.

15 **Ejemplo 9:** Aplicación de la composición de organosilano de amonio parcialmente cuaternizado a precursores líquidos compatibles de polímeros termoendurecibles

20 El organosilano de amonio parcialmente cuaternizado preparado en el ejemplo 1 se añade en la cantidad de 500 ppm a una mezcla de poliál agitada que comprende precursores de espuma flexible de poliuretano. Después de agitar a temperatura ambiente durante 15 minutos, se añade toluenodisocianato y catalizador y la mezcla se deja endurecer.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para sintetizar un producto de organosilil-amina cuaternaria del tipo $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11-17}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_{1-6}\text{Si}(\text{Z})_3\text{X}^-$ mediante la preparación de una composición de dos componentes, constituida por los materiales precursores $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11-17}\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_2$ y $\text{X}(\text{CH}_2)_{1-6}\text{Si}(\text{Z})_3$, combinados en una relación molar $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11-17}\text{N}(\text{CH}_3)_2/\text{X}(\text{CH}_2)_{1-6}\text{Si}(\text{Z})_3$ de 0,85 a 1,5, y preferentemente, en una relación estequiométrica, siendo "Z" acetoxi y/o cualquier grupo alcoxi con una longitud de carbonos comprendida entre 1 y 4, siendo "X" un grupo saliente, que comprende una o más estructuras de cloro, bromo, yodo, sulfonato, sulfato, fosfonato y fosfato; y caracterizado por que el proceso se termina a una conversión de producto correspondiente a un rendimiento comprendido entre el 45 y el 65%, y preferentemente, entre el 52 y el 57%, con respecto al reactivo limitante.
2. Procedimiento para sintetizar un producto de organosilil-amina cuaternaria del tipo $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11-17}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_{1-6}\text{Si}(\text{Z})_3\text{X}^-$ mediante la preparación de una composición de dos componentes, constituida por los materiales precursores $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11-17}\text{X}$ y $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_{1-6}\text{Si}(\text{Z})_3$, combinados en una relación molar $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_{1-6}\text{Si}(\text{Z})_3/\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11-17}\text{X}$ de 0,85 a 1,5, y preferentemente, en una relación estequiométrica, siendo "Z" acetoxi y/o cualquier grupo alcoxi con una longitud de carbonos comprendida entre 1 y 4, siendo "X" un grupo saliente, que comprende una o más estructuras de cloro, bromo, yodo, sulfonato, sulfato, fosfonato y fosfato; y caracterizado por que el proceso se termina a una conversión de producto correspondiente a un rendimiento comprendido entre el 45 y el 65%, y preferentemente entre el 52 y el 57%, con respecto al reactivo limitante.
3. Procedimiento para sintetizar un producto de organosilil-amina cuaternaria según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que dicha composición se transforma a una temperatura en el intervalo comprendido entre 85 y 130°C y preferentemente, entre 113 y 118°C.
4. Procedimiento para sintetizar un producto de organosilil-amina cuaternaria obtenido según la reivindicación 3, caracterizado por que dicha composición de organosilil-amina cuaternaria se reconstituye utilizando solo agua.
5. Procedimiento para sintetizar un producto de organosilil-amina cuaternaria obtenido según la reivindicación 4, caracterizado por que dicha composición de organosilil-amina cuaternaria se reconstituye en un intervalo de temperatura comprendido entre 13 y 40 °C y preferentemente, de 24 °C.
6. Procedimiento para sintetizar un producto de organosilil-amina cuaternaria obtenido según la reivindicación 5, caracterizado por que dicha composición de organosilil-amina cuaternaria se reconstituye en una cantidad de agua que varía de 9 a 39 veces y preferentemente, de 18 a 20 veces en peso.