

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 347**

51 Int. Cl.:

C07F 11/00 (2006.01)

A61L 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.02.2014 PCT/EP2014/052360**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.08.2014 WO2014122225**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2014 E 14705487 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016 EP 2953956**

54 Título: **Heteropolioxometalatos**

30 Prioridad:

06.02.2013 EP 13154137

17.04.2013 EP 13164081

22.05.2013 EP 13168791

07.10.2013 EP 13187567

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

06.06.2017

73 Titular/es:

POM PATENTVERWALTUNGS GBR (100.0%)

Tiergartenstrasse 8

35619 Braunsfels, DE

72 Inventor/es:

SCHEPERS, KLAUS;

MISCHO, HORST;

WEISS, PIERRE-ALAIN;

KORTZ, ULRICH;

BASSIL, BASSEM S.;

BARSUKOVA-STUCKART, MARIA;

AL-OWEINI, RAMI;

SUCHOPAR, ANDREAS;

HAIDER, ALI;

BIRKEL, ALEXANDER y

KANDASAMY, BALAMURUGAN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 615 347 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

Heteropolioxometalatos

5 La presente invención se refiere al uso de heteropolioxometalatos con fines desinfectantes y en superficies, pinturas o revestimientos antimicrobianos e intermedios para su preparación.

10 En muchos procesos industriales y domésticos se producen aguas residuales o el agua dulce debe almacenarse para fines posteriores. Puesto que casi todas las fuentes de agua proporcionan esencialmente agua no estéril, en el agua dulce y, en particular, en las aguas residuales existe el riesgo de contaminación microbiológica durante el almacenamiento o el procesamiento.

15 En la técnica se conocen muchas formas de evitar la creación de contaminaciones microbiológicas, en particular, biopelículas, en recipientes para el almacenamiento de agua para beber, aguas residuales, aguas superficiales o líquidos similares. Además, se conocen varios métodos para evitar la contaminación microbiológica de superficies, por ejemplo, en hospitales o mataderos. Por ejemplo, habitualmente, las superficies de los recipientes se limpian mediante un tratamiento con calor, por ejemplo, enjuagando las superficies o los recipientes con líquidos o gases calientes, por ejemplo, agua o vapor calientes. Además, se conoce el tratamiento con ozono o gases que contienen cloro para desinfectar superficies y recipientes y para la limpieza y eliminación de contaminaciones orgánicas.

20 También se conoce la aplicación de radiación ultravioleta (UV) para desinfectar superficies, recipientes e incluso líquidos. También se conoce la adición de ciertas sustancias a los líquidos, tales como dióxido de titanio, o la aplicación de dióxido de titanio a una superficie con fines desinfectantes o de limpieza. Sin embargo, estas superficies y sustancias necesitan de radiación UV para activar la eficacia desinfectante del dióxido de titanio.

25 Además, se conoce la aplicación de iones plata o iones cobre a soluciones para reducir la contaminación microbiológica.

30 Todas estas medidas y procedimientos no son ventajosos, puesto que gastan mucha energía, requieren aparatos caros y altos costes de operación para que sean suficientemente eficaces, o se deben emplear sustancias bastante caras, tales como iones plata o iones cobre, teniendo estos últimos otras desventajas con respecto a la contaminación del agua y del suelo. Además, el empleo de sustancias que son peligrosas de manipular, por ejemplo, ozono o sustancias que contienen cloro, así como la radiación ultravioleta, resulta poco ventajoso y requiere medidas de seguridad adicionales.

35 En la técnica se conoce el uso de los polioxometalatos para varios fines, por ejemplo, en el área general de la química analítica (por ejemplo, análisis elemental, tinción de electrones), el uso como catalizadores, que incluyen fotocatalizadores, en bioquímica para inhibir procesos de transferencia de electrones, y como componentes rígidos y densos a electrones en la cristalización de biomoléculas (por ejemplo, ribosomas, lo cual condujo al premio Nobel de 2009), y en medicina debido a su actividad antivirica y antitumoral. En la industria se conoce el uso de los polioxometalatos como catalizadores ácidos y de la oxidación (por ejemplo, para la hidratación de olefinas).

40 En la técnica sigue siendo necesario proporcionar una medida eficaz, barata y que proteja al medioambiente para evitar la contaminación microbiana de líquidos y superficies.

45 Se ha descubierto, de modo sorprendente, que ciertos heteropolioxometalatos proporcionan una excelente eficacia antimicrobiana cuando se aplican a superficies que están en contacto con líquidos, en particular con aguas residuales, y, con ello, evitar la contaminación microbiológica de superficies y del líquido, lo cual conduce a la reducción de la formación de biopelículas.

50 En particular, se ha descubierto que ciertos heteropolioxometalatos con una base de fósforo, en combinación con molibdeno o wolframio y al menos un catión amonio o fosfonio cuaternario o al menos un catión sulfonio terciario, según se define a continuación, muestran una excelente actividad antimicrobiana, comparado con otros heteropolioxometalatos, en particular los heteropolioxometalatos conocidos con una base de silicio. De modo sorprendente, la actividad antimicrobiana parece ser asegurada por la simple presencia de oxígeno en el aire o disuelto en líquidos, de modo que no es necesaria una activación del heteropolioxometalato ni la adición de agentes de activación.

55 Por tanto, la presente invención se refiere al uso de los heteropolioxometalatos de fórmula (I), (II) o (III):

60
$$A_{q+3}P V_q Z_{12-q} O_{40} \quad (I),$$

$$A_6 P_2 Z_{18} O_{62} \quad (II),$$

65 o

A₃PZ₄O₂₄ (III)

en las que:

5 Z se selecciona de Mo o W,
el índice q = 0, 1, 2 o 3 y

A se selecciona de uno o más cationes y comprende al menos un catión seleccionado del grupo que consiste en cationes amonio cuaternario, cationes fosfonio cuaternario y cationes sulfonio terciario para proporcionar propiedades de autolimpieza, decapado, desinfección, autosaneamiento, biocidas, antimicrobianas y/o desodorantes al menos a una parte de un sustrato o una superficie de un sustrato o a un revestimiento o para la descomposición y/o la degradación de materiales orgánicos.

Se entenderá que si, debido a la selección del catión A en el heteropolioxometalato, la carga del compuesto de fórmula (I), (II) o (III) no es cero, entonces el número de cationes A puede reducirse y/o la carga se equilibra por medio de uno o más cationes y/o aniones adicionales.

La presente invención también se refiere al uso de una mezcla de dos o más heteropolioxometalatos diferentes de fórmula (I), (II) o (III), es decir, al menos un parámetro Z o q se selecciona de modo diferente para cada anión de cada catión A, o el mismo anión de heteropolioxometalato de fórmula (I), (II) o (III) está presente junto con al menos dos cationes A diferentes.

La presente invención, en cierta realización, también se refiere al uso de una mezcla de varios heteropolioxometalatos diferentes de fórmula (I), (II) o (III), es decir, al menos un parámetro Z o q se selecciona de modo diferente para cada anión de cada catión amonio cuaternario A, o el mismo anión de heteropolioxometalato de fórmula (I), (II) o (III) está presente junto con al menos dos cationes amonio cuaternario diferentes.

En general, en la técnica son conocidos los polioxometalatos con una base de molibdeno (Mo) o wolframio (W), en particular como polianiones de tipo Keggin [XZ₁₂O₄₀]ⁿ⁻, en el que X se selecciona de P, Si, Ge, As, B o Al. También se sabe que los polioxometalatos de tipo Keggin contienen un heteroátomo central (X) que puede ser, por ejemplo, fósforo (P⁵⁺), silicio (Si⁴⁺), germanio (Ge⁴⁺), etc. Además, en un polioxometalato de tipo Keggin con una base de molibdeno o wolframio, uno o más, en concreto 1 a 3, de los átomos de molibdeno o wolframio pueden estar reemplazados por átomos de vanadio (por ejemplo, V⁵⁺). Otro ejemplo de polioxoaniones son las especies de Wells-Dawson [X₂Z₁₈O₆₂]ⁿ⁻. Este polianión contiene dos heteroátomos (X), que pueden ser fósforo (P⁵⁺) o arsénico (As⁵⁺) y 18 átomos de molibdeno o wolframio (Z). Además, en un polioxometalato de tipo Wells-Dawson con una base de wolframio, uno o más, en concreto 1 a 3, de los átomos de wolframio pueden estar reemplazados por átomos de vanadio (por ejemplo, V⁵⁺). También son conocidos varios tipos de peroxowolframatos. Uno de los más importantes es el polioxoanión de Venturello [PW₄O₂₄]³⁻, cuyas propiedades catalíticas se han estudiado a fondo. El polioxoanión de Venturello consiste en el grupo central [PO₄]³⁻, que está conectado a cuatro unidades {WO(O₂)₂}. En general, estos aniones de polioxometalato son conocidos en la técnica, y la carga negativa de los aniones conocidos generalmente es compensada por cationes, tales como Li⁺, Na⁺, K⁺ o NH₄⁺, que proporcionan solubilidad a las sales resultantes en agua.

Por otra parte, se ha descubierto que los heteropolioxometalatos empleados en la presente invención son menos solubles o incluso insolubles en agua. Así, se ha descubierto que cuando A se selecciona como se describió anteriormente para compensar la carga negativa de ciertos heteropolioxometalatos, como resultado de esto, los heteropolioxometalatos aún son menos solubles o incluso insolubles en agua.

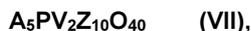
También se ha descubierto, de modo sorprendente, que cuando A se selecciona como se describió anteriormente para compensar la carga de los heteropolioxometalatos, como resultado de esto, los heteropolioxometalatos no solo son menos solubles o incluso insolubles en agua, sino que también poseen una estabilidad favorable, de modo específico una estabilidad térmica, en particular cuando dichos cationes son cationes fosfonio cuaternario. Esta estabilidad térmica puede resultar muy ventajosa, en especial cuando los heteropolioxometalatos se incluyen en sustratos tales como azulejos, artículos cerámicos, esmaltes, barnizados, revestimientos u otros materiales que requieren altas temperaturas, por ejemplo, de cocción y/o acabado.

En los heteropolioxometalatos empleados según la presente invención, A se selecciona de uno o más cationes y comprende al menos un catión seleccionado del grupo que consiste en cationes amonio cuaternario, cationes fosfonio cuaternario y cationes sulfonio terciario. Estos cationes se emplean para compensar la carga negativa de los aniones de heteropolioxometalato. Se prefiere que más de uno, más de dos o, si resulta pertinente, más de tres, más de cuatro o incluso todos los cationes se seleccionen de la anterior lista. Si se selecciona más de un catión de la lista, estos pueden ser idénticos o diferentes.

En los heteropolioxometalatos empleados en la presente invención, el "heteroátomo" es fósforo. Se prefieren los derivados de heteropolimolibdato de fórmula (I), en la que el resto Z es molibdeno (Mo), y los poliwolframatos de fórmula (III), en la que el resto Z es wolframio (W).

En una realización preferida, en el heteropolioxometalato de fórmula (I), el índice q es 2 o 3, en particular 2. Esto significa que, en el heteropolioxometalato con una base de molibdeno o wolframio, de las 12 subunidades de óxido de molibdeno u óxido de wolframio, dos o tres están reemplazadas por subunidades de óxido de vanadio. En una realización especialmente preferida, el heteropolioxometalato tiene la fórmula (VII):

5



en la que Z se selecciona de Mo o W; A se selecciona de uno o más cationes y comprende al menos un catión amonio cuaternario, un catión fosfonio cuaternario o un catión sulfonio terciario, siendo preferido el catión amonio y fosfonio cuaternario. Otro ejemplo preferido es $A_5PMo_{10}V_2O_{40}$.

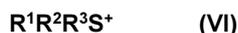
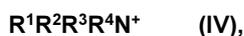
10

En otra realización específicamente preferida, en el heteropolioxometalato de fórmula (III), el resto Z es W, es decir, el heteropolioxometalato es $A_3PW_4O_{24}$.

15

En los heteropolioxometalatos empleados en la presente invención, A se selecciona de uno o más cationes. El catión amonio cuaternario puede tener la fórmula (IV), el catión fosfonio cuaternario puede tener la fórmula (V) y el catión sulfonio terciario puede tener la fórmula (VI)

20



25

en las que los restos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden seleccionarse independientemente. Preferiblemente, los restos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente de hidrocarburos, que incluyen polímeros. Preferiblemente, los hidrocarburos son hidrocarburos C_1 a C_{20} , más preferiblemente hidrocarburos C_1 a C_{16} , en particular hidrocarburos C_2 a C_8 , por ejemplo, hidrocarburos C_4 a C_6 o hidrocarburos C_4 a C_{16} . Los hidrocarburos preferiblemente son grupos alquilo, grupos arilo o grupos heteroarilo ramificados o lineales, saturados o insaturados. Los ejemplos son restos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo y octadecilo. Opcionalmente, dos de los restos R^1 , R^2 , R^3 y, si está presente, R^4 , son parte de un anillo, por ejemplo, juntos forman un anillo, opcionalmente junto con el átomo de nitrógeno, fósforo o azufre central. El anillo puede estar saturado o insaturado, tal como aromático.

30

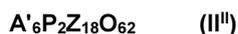
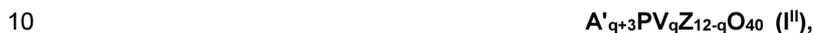
35

Los cationes de amonio cuaternario específicamente preferidos son el catión tetrapropilamonio, catión tetrabutilamonio, catión tetrapentilamonio, catión tetrahexilamonio, catión tetraheptilamonio, catión tetraoctilamonio, catión tetranonilamonio, catión tetradecilamonio, catión tetraundecilamonio, catión tetradodecilamonio, catión tetratridecilamonio, catión tetratetradecilamonio, catión tetrapentadecilamonio, catión metiltributilamonio, catión metiltripentilamonio, catión metiltriheptilamonio, catión metiltriheptilamonio, catión metiltriocilamonio, catión metiltrinonilamonio, catión metiltridodecilamonio, catión metiltridodecilamonio, catión metiltritridecilamonio, catión metiltritradecilamonio, catión tributilhexilamonio, catión tributilheptilamonio, catión tributiloctilamonio, catión tributilnonilamonio, catión tributildecilamonio, catión tributilundecilamonio, catión tributildodecilamonio, catión tributiltridecilamonio, catión tributiltetradecilamonio, catión tributilpentadecilamonio, catión tributilhexadecilamonio, catión trihexiltetradecilamonio y catión trihexilhexadecilamonio, en particular el catión tetrabutilamonio, catión tetrahexilamonio, catión metiltriocilamonio, catión tributiltetradecilamonio; los cationes fosfonio cuaternario específicamente preferidos son el catión tetrapropilfosfonio, catión tetrabutilfosfonio, catión tetrapentilfosfonio, catión tetrahexilfosfonio, catión tetraheptilfosfonio, catión tetraoctilfosfonio, catión tetraoctilfosfonio, catión tetranonilfosfonio, catión tetradecilfosfonio, catión tetraundecilfosfonio, catión tetradodecilfosfonio, catión tetratridecilfosfonio, catión tetratetradecilfosfonio, catión metiltriocilfosfonio, catión tributiltetradecilfosfonio, catión tributildodecilfosfonio, catión trihexiltetradecilfosfonio, catión trihexilhexadecilfosfonio, en particular el catión tetrabutilfosfonio, catión tetrahexilfosfonio, catión metiltributilfosfonio, catión metiltripentilfosfonio, catión metiltriheptilfosfonio, catión metiltriocilfosfonio, catión metiltrinonilfosfonio, catión metiltridodecilfosfonio, catión tributilpentilfosfonio, catión tributilhexilfosfonio, catión tributilheptilfosfonio, catión tributiloctilfosfonio, catión tributilnonilfosfonio, catión tributildecilfosfonio, catión tributilundecilfosfonio, catión tributildodecilfosfonio, catión tributiltridecilfosfonio, catión tributiltetradecilfosfonio, catión tributilpentadecilfosfonio, catión tributilhexadecilfosfonio, catión trihexilheptilfosfonio, catión trihexiloctilfosfonio, catión trihexilnonilfosfonio, catión trihexilundecilfosfonio, catión trihexildodecilfosfonio, catión trihexilhexadecilfosfonio, catión trihexiltridecilfosfonio, catión trihexiltetradecilfosfonio, catión trihexilpentadecilfosfonio y catión trihexilhexadecilfosfonio. Los cationes sulfonio terciario específicamente preferidos son catión tripropilsulfonio, catión tributilsulfonio, catión tripentilsulfonio, catión trihexilsulfonio, catión triheptilsulfonio, catión triocilsulfonio, catión metilidocilsulfonio y catión dibutiltetradecilsulfonio, en particular catión tributilsulfonio y catión trihexilsulfonio. Otros cationes amonio, fosfonio y sulfonio adecuados y su preparación son conocidos en la técnica. Los heteropolioxometalatos particularmente preferidos son, por ejemplo, $[(CH_3(CH_2)_3)_4N]_5[PV_2Mo_{10}O_{40}]$, $[(CH_3(CH_2)_3)_4N]_3[PW_4O_{24}]$, $[(CH_3(CH_2)_5)_4N]_3[PW_4O_{24}]$, $[(CH_3(CH_2)_7)_4N]_3[PW_4O_{24}]$, $[(CH_3(CH_2)_7)_3N(CH_3)]_3[PW_4O_{24}]$ y $[(CH_3(CH_2)_3)_3P((CH_2)_{13}CH_3)]_3[PW_4O_{24}]$.

60

65

También se ha descubierto que, si el catión A en los heteropolioxometalatos descritos anteriormente contiene un resto polímero o un resto heterocíclico, el heteropolioxometalato obtenido muestra unas propiedades particularmente preferidas con respecto a una baja solubilidad en agua y estabilidad térmica, así como una alta eficacia antimicrobiana. Por tanto, la invención también se refiere a heteropolioxometalatos de fórmula (I^{II}), (II^{II}) o (III^{II}), así como al uso de estos heteropolioxometalatos para proporcionar propiedades de autolimpieza, decapado, desinfección, autosaneamiento, biocidas, antimicrobianas y/o desodorantes al menos a una parte de un sustrato o una superficie de un sustrato o a un revestimiento o para la descomposición y/o la degradación de materiales orgánicos:



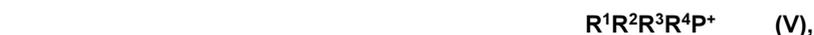
o



en las que:

20 Z se selecciona de Mo o W,
el índice q = 0, 1, 2 o 3 y

A' se selecciona de uno o más cationes y comprende al menos un catión seleccionado de



en las que los restos R¹, R², R³ y R⁴ se seleccionan independientemente de polímeros e hidrocarburos C₁ a C₂₀, y si ninguno de R¹, R², R³ y R⁴ es un polímero, al menos dos de R¹, R², R³ y, si está presente, R⁴, forman un anillo junto con el átomo de fósforo o azufre.

El anillo formado junto con el átomo de nitrógeno, fósforo o azufre puede ser, por ejemplo, un anillo de tres, cuatro, cinco, seis o siete miembros que puede estar saturado o insaturado, y que puede contener uno o más heteroátomos adicionales, tales como átomos de oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre. Si el anillo está insaturado y si está presente un doble enlace en el átomo de nitrógeno, fósforo o azufre del catión amonio, fosfonio o sulfonio, entonces uno de R¹, R², R³ o R⁴ puede estar ausente. Los ejemplos de anillos adecuados son aziridinio, tiranio, azetidinio, tietio, pirrolidinio, tetrahidrotiofenio, pirrolio, tiofenio, piperidinio, tetrahidropirranio, piridinio, tiopirilio, hexameteniminio, hexametilensulfidio, azatropilidenio, tiotropilidenio, pirazolio, imidazolio, benimidazolio, imidazolinio, indolio, quinolinio, isoquinolinio, purinio, pirimidinio, oxazolio, tiazolio y tiazinio, así como los análogos de fósforo de estos sistemas de anillos.

Los anillos pueden estar sustituidos con uno o más restos hidrocarburo, en particular restos alquilo o arilo C₁ a C₁₂ (en particular fenilo) o restos alquilo C₁ a C₆. Los cationes adecuados que contienen un anillo son, por ejemplo, 1-butil-3-metilimidazolio, 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, 1-metil-3-octilimidazolio, 1-hexadecil-3-metilimidazolio, 1,3-didecil-3-metilimidazolio y 1-bencil-3-metilimidazolio.

Los polímeros adecuados son, por ejemplo, polímeros que comprenden cadenas laterales catiónicas, tales como polímeros de poliestireno catiónicos que contienen fosfonio, membranas de intercambio de hidróxido que comprenden grupos funcionales hidróxido de amonio cuaternario o hidróxido de fosfonio cuaternario, derivados de poli(vinilamina), según se describe, por ejemplo, en el documento EP 0 580 078 A1, ionómeros de fosfonio poliméricos, según se describe, por ejemplo, en el documento WO 94/10214, sales de poli(alquil- y aril)p-fenoxifenilsulfonio, poli(acrilamida-co-dialil-dimetilamonio) y poli(dialildimetilamonio).

En una realización de la presente invención, los heteropolioxometalatos están soportados, en particular soportados sobre óxidos, tales como óxido de magnesio, aluminio, silicio, titanio o cerio, preferiblemente óxido de silicio (SiO₂). Los óxidos, en particular el óxido de silicio, tienen preferiblemente una elevada superficie específica, por ejemplo, al menos de aproximadamente 150 m²/g. La proporción en peso de heteropolioxometalatos de la presente invención al óxido de soporte, en particular óxido de silicio, es de aproximadamente 10:1 a 1:100, preferiblemente de 1:1 a 1:10, por ejemplo, aproximadamente 1:2.

Los heteropolioxometalatos de fórmula (I), (II) y (III) pueden prepararse según procesos conocidos.

Un proceso típico para la preparación de los heteropolioxometalatos de fórmula (I) y (II) comprende las etapas de:

65 a) disolver una sal que comprende aniones [PZ₁₁O₃₉]⁷⁻, en la que q = 1,
una sal que comprende aniones [PZ₁₀O₃₆]⁷⁻, en la que q = 2,

una sal que comprende aniones $[PZ_qO_{3q}]^{q-}$, en la que $q = 3$ o una sal que comprende aniones $[PO_4]^{3-}$, opcionalmente una sal que comprende aniones VO_3^- , y una sal que comprende aniones ZO_4^{2-} en las que:

- 5 Z se selecciona de Mo o W, en un disolvente acuoso, preferiblemente agua, para obtener una solución,
 b) añadir un ácido para disminuir el pH de la solución obtenida después de la etapa a) y
 c) añadir un compuesto que contiene al menos un catión seleccionado del grupo que consiste en cationes amonio cuaternario, cationes fosfonio cuaternario y cationes sulfonio terciario.

10 Un proceso típico para la preparación de los heteropolioxometalatos de fórmula (III) comprende las etapas de:

- 15 a) disolver una sal o un ácido que comprende $[PZ_{12}O_{40}]^{3-}$, en la que Z es Mo o W en una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, para obtener una solución,
 b) añadir un ácido para disminuir el pH de la solución de la etapa a) y
 c) añadir un compuesto que contiene al menos un catión seleccionado del grupo que consiste en cationes amonio cuaternario, cationes fosfonio cuaternario y cationes sulfonio terciario.

20 Los heteropolioxomolibdatos o los heteropolioxowolframatos $[PZ_{9-11}O_{34-40}]^{y-}$, tal como se emplean en la etapa a) del proceso para la preparación de los heteropolioxometalatos de fórmula (I) y (II), y $[PZ_{12}O_{40}]^{3-}$, tal como se emplean en la etapa a) del proceso para la preparación de los heteropolioxometalatos de fórmula (III), pueden obtenerse según se conoce en la técnica (por ejemplo, tal como se describe en Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101ª edición, pp. 1467-1469; M. T. Pope, Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Springer, 1983; o Huheey et al., Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität, 4ª edición, 2012, capítulo 16.2 etc.). En particular, las soluciones acuosas que comprenden aniones molibdato y wolframato, así como los correspondientes oxoaniones o ácidos de heteroátomos, concretamente ácido fosfórico H_3PO_4 , o el respectivo anión PO_4^{3-} , respectivamente, se acidifican, y los heteropolioxomolibdatos o heteropolioxowolframatos se obtienen mediante cristalización o precipitación química.

30 En la etapa a) del proceso para la preparación de los heteropolioxometalatos de fórmula (I) se proporcionan aniones VO_3^- en solución, y una correspondiente sal que comprende los aniones de heteropolioxomolibdato o heteropolioxowolframato lacunares (= vacantes) $[PZ_{9-11}O_{34-39}]^{y-}$, en la que Z es Mo o W, o se añaden para obtener una solución en un disolvente acuoso, preferiblemente agua.

35 En las etapas b) de los procesos para la preparación de los heteropolioxometalatos de fórmula (I), (II) o (III) se añade un ácido adecuado, preferiblemente un ácido mineral, por ejemplo, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, para disminuir el pH de la solución obtenida como resultado de las etapas a).

40 En las etapas c) de los procesos para la preparación de los heteropolioxometalatos de fórmula (I), (II) o (III) se añade al menos un compuesto que contiene un catión A, según se describió anteriormente, o un compuesto capaz de proporcionar o liberar el catión A, según se describió anteriormente. Preferiblemente, el compuesto que contiene el catión amonio cuaternario comprende un compuesto de fórmula (IV'), el compuesto que contiene el catión fosfonio cuaternario comprende un compuesto de fórmula (V') y el compuesto que contiene el catión sulfonio terciario comprende un compuesto de fórmula (VI'):



en las que los restos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son como se definió anteriormente, X es sulfato o un ion de halógeno, preferiblemente cloruro o bromuro, y p es 2 si X es sulfato, y p es 1 si X es un ion de halógeno. Preferiblemente, el compuesto que contiene el catión amonio cuaternario que se va a utilizar en los anteriores procesos comprende bromuro de tetrabutilamonio y/o sulfato de tetrabutilamonio y/o bromuro de tetrahexilamonio, el compuesto que contiene el catión fosfonio cuaternario comprende bromuro de tetrabutilfosfonio y/o sulfato de tetrabutilfosfonio y/o bromuro de tetrahexilfosfonio, y el compuesto que contiene el catión sulfonio terciario comprende bromuro de tributilsulfonio y/o sulfato de tributilsulfonio y/o bromuro de trihexilsulfonio.

60 Los heteropolioxometalatos de fórmula (I), (II) o (III) se obtienen como un gel o un precipitado, que generalmente se lava varias veces con H_2O y puede secarse para obtener un polvo.

65 Opcionalmente, al heteropolioxometalato se le puede dar cualquier forma adecuada disolviendo el gel o el polvo en un disolvente orgánico adecuado, por ejemplo, etanol, y secando la solución resultante para obtener un correspondiente gel o polvo. De esta forma, los heteropolioxometalatos pueden mezclarse para preparar los heteropolioxometalatos que comprenden al menos dos cationes diferentes, en particular cationes amonio cuaternario

o al menos dos aniones de heteropolioxometalato diferentes, tal como se describió anteriormente.

Además, se ha descubierto que, en los procesos descritos anteriormente para la preparación de los heteropolioxometalatos empleados en la presente invención, se producen compuestos intermedios y estos pueden aislarse. Estos compuestos intermedios también son heteropolioxometalatos, pero comprenden un ion de fórmula (I'), (II') o (III'):



o



en las que:

Z se selecciona de Mo o W,

q es 0, 1, 2 o 3,

m es un número mayor que 20 y menor que 40,

n es un número mayor que 31 y menor que 62,

o es un número mayor que 12 y menor que 24,

y al menos un catión A, según se definió anteriormente.

Las cargas de estos iones dependen de m, n y o, respectivamente, y, por tanto, no se proporcionan en las fórmulas. m, n y o indican cualquier número dentro de los anteriores intervalos y no se limitan a números enteros. Se supone que estos iones se forman durante la formación de los aniones de heteropolioxometalatos finales, que contienen 40, 62 y 24 átomos de oxígeno, respectivamente. Durante esta formación aparecen especies que pueden aislarse y que contienen menos átomos de oxígeno que los aniones finales. En realizaciones preferidas, m es un número mayor que 25, más preferiblemente mayor que 30, tal como mayor que 35, mayor que 36, mayor que 37, mayor que 38 o mayor que 39. En cada caso, m es menor que 40. n puede ser, preferiblemente, mayor que 36, más preferiblemente mayor que 41, tal como mayor que 46, mayor que 51, mayor que 56, mayor que 57, mayor que 58, mayor que 59, mayor que 60 y mayor que 61. En cada caso, n es menor que 62. o puede ser, preferiblemente, mayor que 17, tal como mayor que 18, mayor que 19, mayor que 20, mayor que 21, mayor que 22 y mayor que 23. En cada caso, o es menor que 24.

Los heteropolioxometalatos de fórmula (I'), (II') y (III'), según se describieron anteriormente, son útiles para la preparación de un heteropolioxometalato de fórmula (I), (II) y (III), según se describieron anteriormente. Los heteropolioxometalatos de fórmula (I'), (II') y (III') pueden convertirse en el heteropolioxometalato final, por ejemplo, agitando una suspensión de estos compuestos en presencia de oxígeno.

Además, se ha descubierto que también los intermedios de fórmulas (I'), (II') y (III') muestran los mismos efectos antimicrobianos y biocidas que los heteropolioxometalatos de fórmulas (I), (II) y (III). Por tanto, los compuestos intermedios también pueden emplearse para proporcionar las propiedades deseadas a la superficie de un sustrato y son útiles como componentes en capas superficiales, pinturas y revestimientos.

La presente invención se refiere además a un sustrato o una capa superficial, pintura o revestimiento que comprende un heteropolioxometalato, según se describió anteriormente. En una realización, el heteropolioxometalato puede incorporarse dentro de un sustrato o parte de dicho sustrato. El heteropolioxometalato se incorpora dentro del sustrato, por ejemplo, mezclando los ingredientes a partir de los cuales se prepara el sustrato antes de la preparación del sustrato. Por ejemplo, el sustrato puede ser un material natural o sintético, tal como un material de plástico, goma, adhesivo, sellante o pasta de silicio.

Para proporcionar una correspondiente capa superficial, los heteropolioxometalatos pueden disolverse en un disolvente adecuado, preferiblemente un disolvente orgánico, por ejemplo, etanol, y aplicarse a la superficie, seguido de un secado. Pueden añadirse excipientes y adyuvantes adecuados conocidos para los revestimientos superficiales, a la solución que se va a aplicar. De modo similar, los heteropolioxometalatos pueden añadirse a pinturas o revestimientos. Al contrario de los conocidos heteropolioxometalatos que comprenden cationes tales como Li^+ , Na^+ , K^+ o NH_4^+ , los cationes empleados en la presente invención hacen que los heteropolioxometalatos sean menos solubles o incluso insolubles en agua (a 20 °C). Preferiblemente, la solubilidad de los heteropolioxometalatos empleados en la presente invención es menor que 1 mg/ml en agua a 20 °C, más preferiblemente menor que 0,1 mg/ml en agua a 20 °C, en particular menor que 0,01 mg/ml en agua a 20 °C. Esta solubilidad baja, o incluso insolubilidad, en líquidos acuosos permite su uso, en particular, en capas superficiales, pinturas o revestimientos que están en contacto directo con líquidos, generalmente líquidos acuosos, que se van a almacenar o tratar, en particular, para su desinfección.

- La presente invención se refiere al uso de los heteropolioxometalatos, según se describieron anteriormente, con fines de autolimpieza, decapado, desinfección, autosaneamiento, biocidas, antimicrobianos y/o desodorantes. Dichos fines pueden caracterizarse por la capacidad para la autolimpieza y/o el decapado mediante la degradación, la descomposición y el decapado de materiales orgánicos (por ejemplo, la oxidación de impurezas, tales como
- 5 grasa, pintura y otros residuos; evitar la formación de biopelículas, etc.); por la capacidad para impedir, hacer que sean inofensivos, destruir y/o ejercer un efecto controlador sobre todas las formas y/o partes de la vida microbiana (por ejemplo, bacterias, virus, hongos, formas de esporas, etc.); y/o por la capacidad para eliminar y/o reducir aromas ofensivos y/o desagradables.
- 10 Las cualidades descritas anteriormente pueden emplearse para modificar sustratos, en los que una o más partes (por ejemplo, materiales, aditivos, capas superficiales, capas internas, exteriores, interiores, etc.) de dicho sustrato comprenden un heteropolioxometalato, según se describió anteriormente y/o una o más de las superficies (por ejemplo, superficies funcionales) de dicho sustrato están al menos parcialmente revestidas con capas superficiales,
- 15 pinturas, revestimientos, limpiadores y/o agentes de decapado, en los que dichas capas superficiales, pinturas, revestimientos, limpiadores (por ejemplo, limpiadores oxidantes) y/o agentes de decapado comprenden un heteropolioxometalato. Los sustratos, según se describieron anteriormente, pueden seleccionarse del grupo que consiste en: recipientes para el almacenamiento de agua potable (por ejemplo, en la industria de las bebidas), aguas residuales, o aguas superficiales; recipientes para la descomposición de residuos; recipientes para la purificación de agua; hospitales, equipo médico, mataderos, navíos, barcos, cubiertas para tejados, tejas, azulejos para interiores,
- 20 azulejos para exteriores, cocinas, fregaderos, cuartos de limpieza, inodoros, inodoros portátiles, artículos cerámicos, polímeros, fibras, alcantarillas para aguas de lluvia, fachadas exteriores, elementos de fachadas, piscinas, bombas, tuberías, materiales textiles técnicos, tejidos para ropa deportiva, papel, madera, aparatos para la purificación del aire y del agua, aparatos para la descontaminación de suelos, vidrios para ventanas (por ejemplo, ventanas autolimpiadoras), espejos (por ejemplo, revestimientos antiniebla para espejos y/o vidrios), materiales de filtros, tales como materiales no tejidos, máscaras de respiración, filtros de aire, tales como filtros de aire acondicionado, filtros de agua y filtros de carbono activado para la purificación del agua y/o del aire.
- 25

Los heteropolioxometalatos pueden emplearse además para la descomposición y/o la degradación de materiales orgánicos (por ejemplo, plásticos, polímeros orgánicos, etc.), tales como para fines de reciclaje, reutilización y/o

30 eliminación.

Los heteropolioxometalatos pueden emplearse además para el blanqueado y/o el tratamiento de la pasta de papel y/o de fibras.

- 35 La figura 1 muestra los resultados de las mediciones de TGA/DSC del heteropolioxometalato del ejemplo 3.
La figura 2 muestra los resultados de las mediciones de TGA/DSC del heteropolioxometalato del ejemplo 4.

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la invención, pero no deben considerarse limitantes.

40 Ejemplo 1



Abreviatura: (TBA-PV₂Mo₁₀+SiO₂)

- 45 Se añadieron 24,4 g de NaVO₃ + 100 ml de H₂O en ebullición a 7,1 g de Na₂HPO₄ + 100 ml de H₂O, después se enfrió hasta TA después de añadir 5 ml de H₂SO₄ concentrado, después se añadieron 121 g de Na₂MoO₄ × 2H₂O en 200 ml de H₂O y se agitó vigorosamente, después se añadieron lentamente 85 ml de H₂SO₄ concentrado, y a la mitad de la solución homogénea obtenida se le añadieron 19,5 g de TBA-Br para obtener TBA₅[PMo₁₀V₂O₄₀] de color naranja, que se lavó a fondo con agua, el polvo obtenido se disolvió en una cantidad mínima de acetona y se
- 50 añadieron 10 g de SiO₂ a la solución. La mezcla resultante se agitó vigorosamente y se trasladó a una placa Petri, introduciéndose por capas, y se secó al aire durante 24 horas.

Peso de la sustancia: 27 g

Peso molecular: 158,8 g/mol

- 55 Número de moles: 170 mmoles

Ejemplo 2



- 60 Abreviatura: (TBA-PW₄+SiO₂)
Se añadieron 10 g de H₃PW₁₂O₄₀ en 70 ml de H₂O₂ al 30 % a 10 ml de H₃PO₄. La solución se agitó durante 4 h a 40 °C, y a la solución homogénea obtenida se le añadieron 12 g de TBA-SO₄ para obtener TBA₃[PW₄O₂₄] de color blanco, que se lavó a fondo con agua, el polvo obtenido se disolvió en una cantidad mínima de acetona y se
- 65 añadieron 10 g de SiO₂ a la solución. La mezcla resultante se agitó vigorosamente y se trasladó a una placa Petri, introduciéndose por capas, y se secó al aire durante 24 horas.

Peso de la sustancia: 27 g
 Peso molecular: 158,4 g/mol
 Número de moles: 170 mmoles

5 Ejemplo 3



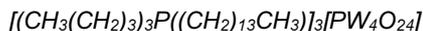
Abreviatura: (THA-PW₄+SiO₂)

10 Se añadieron 10 g de H₃PW₁₂O₄₀ en 70 ml de H₂O₂ al 30 % a 10 ml de H₃PO₄. La solución se agitó durante 4 h a 40 °C, y a la solución homogénea obtenida se le añadieron 12 g de THA-Cl para obtener THA₃[PW₄O₂₄] de color blanco, que se lavó a fondo con agua, el polvo obtenido se disolvió en una cantidad mínima de acetona y se añadieron 10 g de SiO₂ a la solución. La mezcla resultante se agitó vigorosamente y se trasladó a una placa Petri, introduciéndose por capas, y se secó al aire durante 24 horas.

15

Peso de la sustancia: 27 g
 Peso molecular: 158,7 g/mol
 Número de moles: 170 mmoles

20 Ejemplo 4



25 Se disolvió ácido fosfowolfrámico (10 g, 3,47 mmol) en 70 ml de H₂O₂ al 30 %. Se añadieron 10 ml de H₃PO₄ 5 M y la solución se agitó durante 4 h a 40 °C. Después la mezcla de reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente (mezcla de reacción A).

30 Puesto que no se conoce la proporción molar exacta de [PW₄O₂₄]³⁻ al catión, se supuso que 10 g de ello era el producto. Por tanto, se añadieron 3 equivalentes de cationes TBTD⁺ (tributiltetradecilfosfonio) como el cloruro sólido a una mezcla de reacción A y se agitó durante 8-10 min. La solución se decantó y los precipitados se lavaron a fondo con agua doblemente desionizada. El contenido de Cl⁻ (es decir, catión sin reaccionar) se comprobó por medio de AgNO₃.

35 Los precipitados (como un gel) se disolvieron en acetona y se vertieron en una placa Petri.

Ejemplo comparativo 1



40 Abreviatura: (THA-SiV₃W₉+SiO₂)

Se mezclaron NaVO₃ (0,7 g, 6,0 mmol) y 5,0 g de Na₁₀[α-SiW₉O₃₄]^{*} x H₂O (2,0 mmol) en forma de polvos secos y se añadieron a 50 ml de H₂O a temperatura ambiente. La solución se agitó vigorosamente durante 30 min y después se añadió HCl 6 M gota a gota para llevar el pH a 1,5, y se desarrolló una solución de color rojo transparente. La solución resultante se filtró y se añadieron 15,0 g de bromuro de tetrahexilamonio (THABr). El gel de color naranja se separó retirando la capa superior acuosa y se lavó a fondo con H₂O.

45



50 El polvo obtenido de THA-SiV₃W₉ se disolvió en una cantidad mínima de etanol y se añadieron 10 g de SiO₂ (lavado y calcinado, p. a., granulación 0,1-0,5 mm min. 70 %, CAS n.º 14808-60-7, Sigma-Aldrich) a la solución. La mezcla resultante se agitó vigorosamente y se trasladó a una placa Petri, se secó al aire durante 24 horas y después se secó en una estufa durante 12 horas a 55 °C.

55 Peso de la sustancia: 29,8 g
 Peso molecular: 175,3 g/mol
 Número de moles: 174 mmoles

Ejemplo 5

60 Los heteropolioxometalatos de los ejemplos 1 a 3 y del ejemplo comparativo 1 se ensayaron para su eficacia de desinfección. Se ensayaron aguas residuales de lavado de ropa procedentes de una lavadora doméstica para determinar su recuento bacteriano aerobio total antes del almacenamiento y después del almacenamiento durante 100 minutos y 5 días en una placa Petri cubierta por el respectivo heteropolioxometalato. Los resultados se resumen en la siguiente tabla:

65

Recuento bacteriano aerobio total	t = 0	t = 100 min	t = 5 días
valor de blanco	1,3E+06	9,9E+05	6,5E+07
Ejemplo 1	1,3E+06	8,5E+05	300
Ejemplo 2	1,3E+06	1,5E+05	100
Ejemplo 3	1,3E+06	1,1E+05	<100
Ejemplo 4	1,4E+06	2100	0
Ejemplo comparativo 1	6,6E+05	1,4E+06	1,6E+06

5 Estos resultados demuestran que los heteropolioxometalatos de los ejemplos 1, 2, 3 y 4 muestran una excelente eficacia de desinfección, mientras que los heteropolioxometalatos del ejemplo comparativo 1, que tienen una base de silicio, no mostraron actividad antimicrobiana.

Ejemplo 6

10 Se determinó la estabilidad térmica de los heteropolioxometalatos de los ejemplos 3 y 4 por medio de TGA (análisis termogravimétrico) y DSC (calorimetría de barrido diferencial).

15 Los resultados de estas mediciones se muestran en la figura 1 para el ejemplo 3, y en la figura 2 para el ejemplo 4. RA4 y BK-6 indican los respectivos heteropolioxometalatos, THA indica el cloruro de tetrahexilamonio y TBTD indica el cloruro de tributiltetradecilfosfonio.

Los datos demuestran que el compuesto del ejemplo 3 es térmicamente estable hasta aproximadamente 140 °C. De modo sorprendente, se descubrió el compuesto análogo de fosfonio del ejemplo 4 mostraba una estabilidad térmica de hasta aproximadamente 300 °C.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un heteropolioxometalato de fórmulas (I), (II) o (III):

5 $A_{q+3}PV_qZ_{12-q}O_{40}$ (I),

$A_6P_2Z_{18}O_{62}$ (II),

o

10 $A_3PZ_4O_{24}$ (III)

en las que:

15 Z se selecciona de Mo o W,
el índice q = 0, 1, 2 o 3 y

A se selecciona de uno o más cationes y comprende al menos un catión seleccionado del grupo que consiste en cationes amonio cuaternario, cationes fosfonio cuaternario y cationes sulfonio terciario para proporcionar propiedades de autolimpieza, decapado, desinfección, autosaneamiento, biocidas, antimicrobianas y/o desodorantes al menos a una parte de un sustrato o de una superficie de un sustrato o a un revestimiento o para la descomposición y/o la degradación de materiales orgánicos.

2. El uso de la reivindicación 1, en el que, en el heteropolioxometalato de fórmula (I), Z es Mo y q = 2.

25 3. El uso de la reivindicación 1, en el que, en el heteropolioxometalato de fórmula (III), Z es W.

4. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el heteropolioxometalato A se selecciona de cationes amonio cuaternario y cationes fosfonio cuaternario, preferiblemente A comprende al menos dos de estos cationes diferentes.

30 5. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el heteropolioxometalato A comprende al menos un catión amonio cuaternario.

35 6. El uso de la reivindicación 5, en el que el heteropolioxometalato A comprende al menos dos cationes amonio cuaternario diferentes.

7. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que, en el heteropolioxometalato A, el catión amonio cuaternario tiene la fórmula (IV), el catión fosfonio cuaternario tiene la fórmula (V) y el catión sulfonio terciario tiene la fórmula (VI):

40 $R^1R^2R^3R^4N^+$ (IV),

$R^1R^2R^3R^4P^+$ (V),

45 $R^1R^2R^3S^+$ (VI)

en las que los restos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente de polímeros e hidrocarburos C_1 a C_{20} y, opcionalmente, al menos dos de los restos R^1 , R^2 , R^3 y, si está presente, R^4 , son parte de un anillo o forman un anillo junto con el átomo de nitrógeno, fósforo o azufre.

50 8. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el heteropolioxometalato A comprende un catión tetrabutilamonio, un catión tetrahexilamonio, un catión tetraoctilamonio, un catión metiltrioctilamonio, un catión tributiltetradecilamonio, un catión tetrabutilfosfonio, un catión tetrahexilfosfonio, un catión tetraoctilfosfonio, un catión metiltrioctilfosfonio y/o un catión tributiltetradecilfosfonio.

55 9. El uso de la reivindicación 1, en el que el heteropolioxometalato se selecciona de $[(CH_3(CH_2)_5)_4N][PW_4O_{24}]$, $[(CH_3(CH_2)_7)_4N][PW_4O_{24}]$, $[(CH_3(CH_2)_7)_3N(CH_3)_3][PW_4O_{24}]$ y $[(CH_3(CH_2)_3)_3P((CH_2)_{13}CH_3)_3][PW_4O_{24}]$.

10. Un heteropolioxometalato de fórmulas (I'), (II') o (III'):

60 $A'_{q+3}PV_qZ_{12-q}O_{40}$ (I'),

$A'_6P_2Z_{18}O_{62}$ (II'),

65 o



(III'')

en las que:

- 5 Z se selecciona de Mo o W,
 el índice q = 0, 1, 2 o 3 y
 A' se selecciona de uno o más cationes y comprende al menos un catión seleccionado de



10



15

en las que los restos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente de polímeros e hidrocarburos C_1 a C_{20} , y si ninguno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 es un polímero, al menos dos de R^1 , R^2 , R^3 y, si está presente, R^4 , forman un anillo junto con el átomo de fósforo o azufre.

11. Un heteropolioxometalato seleccionado de $[(CH_3(CH_2)_5)_4N]_3[PW_4O_{24}]$, $[(CH_3(CH_2)_7)_4N]_3[PW_4O_{24}]$ y $[(CH_3(CH_2)_3)_3P((CH_2)_{13}CH_3)]_3[PW_4O_{24}]$.

20

12. Un sustrato, una capa superficial, una pintura o un revestimiento que comprenden un heteropolioxometalato según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11 o una de sus mezclas.

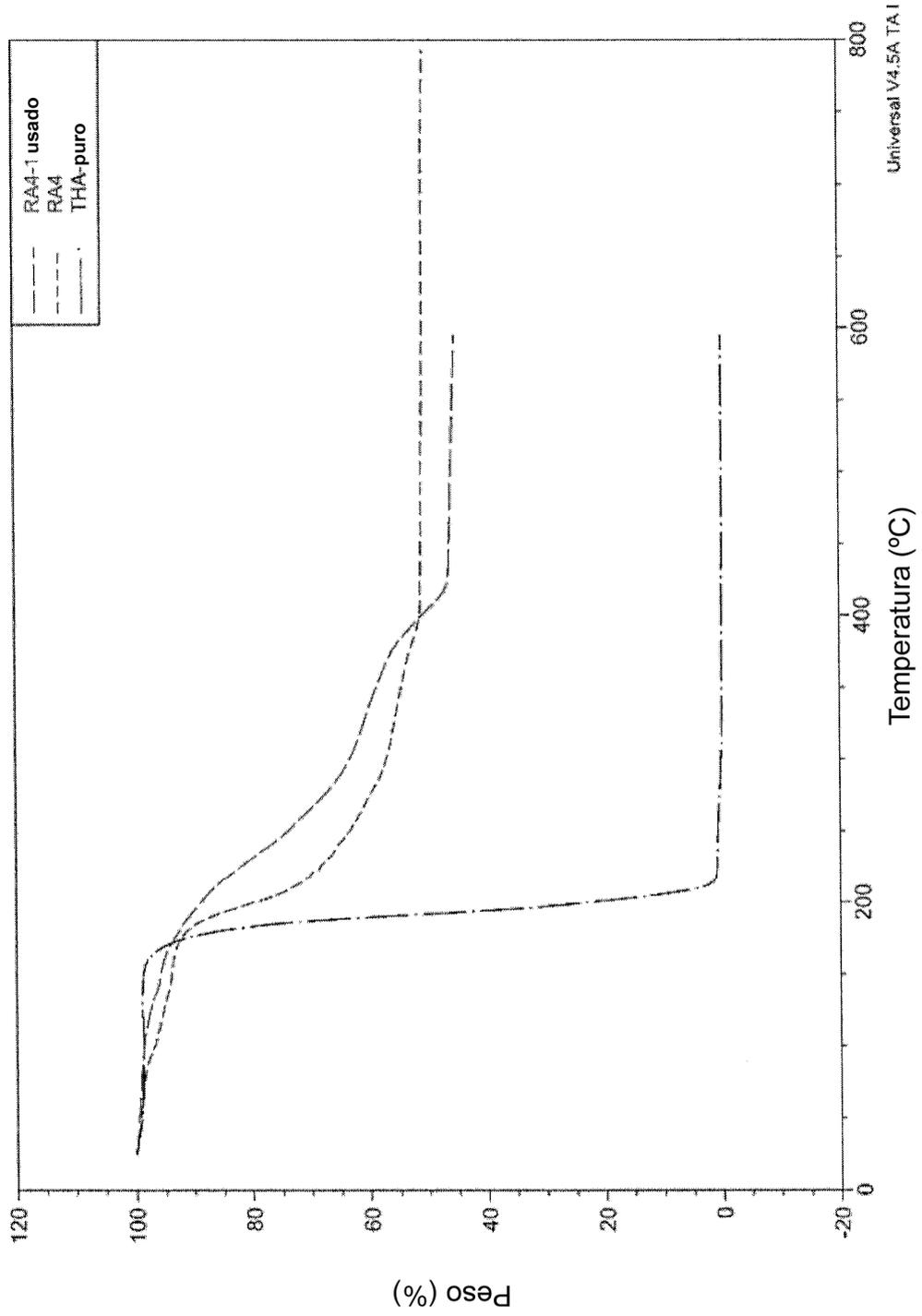


Figura 1

Figura 2

