

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 453**

51 Int. Cl.:

C07D 209/10 (2006.01)

C07D 209/12 (2006.01)

C07D 209/14 (2006.01)

A41D 31/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2015 E 15188403 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 3153505**

54 Título: **Bis-indolilmetanos novedosos, proceso para su preparación y usos de los mismos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.07.2018

73 Titular/es:

**SANKO TEKSTIL ISLETMELERI SAN. VE TIC. A.S.
(100.0%)
Organize Sanayi Bölgesi 3. Cadde
16400 Inegol - Bursa, TR**

72 Inventor/es:

**AKER, ACELYA;
OCAL, NUKET;
BAYRAK, HIKMET NIL y
HAMITBEYLI, AGAMIRZE**

74 Agente/Representante:

TORNER LASALLE, Elisabet

Observaciones :

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

ES 2 676 453 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

Bis-indolilmetanos novedosos, proceso para su preparación y usos de los mismos

5 La presente invención versa sobre bis-indolilmetanos novedosos, sobre un proceso para su preparación y sobre su uso en la preparación de textiles técnicos y de EPP (equipos de protección personal), concretamente en la preparación de textiles y prendas antiinfecciosos y de protección contra la radiación UV.

Antecedentes técnicos

La radiación ultravioleta (tanto UVA como UVB) contribuye a las quemaduras solares, al envejecimiento de la piel, a lesiones oculares y al cáncer de piel. Por lo tanto, comúnmente se reconoce la importancia de evitar una exposición excesiva al sol y de protegerse aplicando protectores solares a la piel.

10 Últimamente se está haciendo popular la vestimenta de protección solar, denominándose a tal vestimenta EPP (equipos de protección personal).

En algunos casos, los EPP también pueden proteger al cuerpo contra infecciones, creando una barrera entre el usuario y los gérmenes, y son especialmente útiles para profesionales de la salud u operarios de laboratorios biológicos.

15 De hecho, los EPP están diseñados para reducir la exposición a peligros, ya estén causados por el sol o por la exposición a otra fuente de radiación UV, o por bacterias, hongos, virus y similares.

Existe la necesidad de desarrollar tejidos mejorados para la manufactura de EPP que proporcionen una barrera más eficaz entre el usuario y el entorno.

Ámbito de la invención

20 Es un ámbito de la invención proporcionar nuevos compuestos que tengan un resto de bis-indolilo.

Es un ámbito adicional de la invención proporcionar nuevos compuestos que sean capaces de impartir un efecto textil de protección solar y antiinfeccioso.

Es un ámbito adicional de la invención proporcionar prendas y EPP que estén dotadas de efecto de protección solar y antiinfeccioso y que estén fabricadas de los nuevos compuestos de la invención.

25 Es otro ámbito de la invención proporcionar un proceso para la preparación de los nuevos compuestos de la invención.

Se lograrán estos y otros ámbitos mediante el contenido de la invención divulgada en la presente memoria.

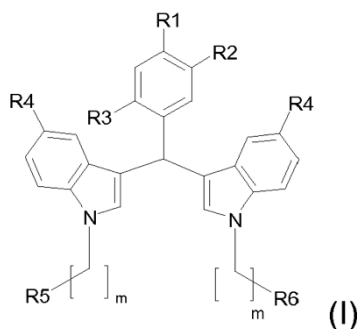
Breve descripción de los dibujos

30 Las Figuras 1 a 24 muestran los datos analíticos de los compuestos de los ejemplos.

Las Figuras 25 a 28 muestran los resultados del ensayo de FPU en tejidos no tratados y en tejidos tratados.

Descripción de la invención

Según uno de sus aspectos, la presente invención versa sobre nuevos compuestos de fórmula (I)



en la que

R₁ se selecciona entre hidrógeno, un átomo halógeno, un grupo alquilo C1-C10 acíclico no sustituido, saturado o insaturado, lineal o ramificado; y un grupo alcoxi C1-C10 acíclico no sustituido, saturado o insaturado, lineal o ramificado; cuando R₂ y R₃ son H;

5 R₂ se selecciona entre hidrógeno, un grupo alquilo C1-C10 acíclico no sustituido, saturado o insaturado, lineal o ramificado; y un grupo alcoxi C1-C10 acíclico no sustituido, saturado o insaturado, lineal o ramificado; cuando R₁ es H y R₃ es grupos alquilo o alcoxi según se acaban de definir;

R₃ se selecciona entre hidrógeno, un átomo halógeno, un grupo alquilo C1-C10 acíclico no sustituido, saturado o insaturado, lineal o ramificado; y un grupo alcoxi C1-C10 acíclico no sustituido, saturado o insaturado, lineal o ramificado; cuando R₁ es H y R₃ es halógeno, alquilo o alcoxi según se acaban de definir;

10 R₄ se selecciona entre un grupo alquilo C1-C10 acíclico no sustituido, saturado o insaturado, lineal o ramificado; y un grupo alcoxi C1-C10 acíclico no sustituido, saturado o insaturado, lineal o ramificado;

R₅ se selecciona entre un átomo halógeno, alcohol polivinílico, polivinilamina y un polímero de celulosa;

R₆ se selecciona entre un átomo halógeno, alcohol polivinílico, polivinilamina y un polímero de celulosa;

M es de 3 a 5.

15 Preferentemente, el grupo alquilo es un grupo alquilo C1-C4 lineal. Según una realización preferente, el grupo alquilo es un grupo metilo.

Preferentemente, el grupo alcoxi es un grupo alcoxi C1-C4 lineal. Según una realización preferente, el grupo alcoxi es un grupo metoxi.

20 El término "halógeno" representa aquí cloro, bromo, yodo y flúor. Se prefieren el cloro y el bromo.

En la presente memoria "alcohol polivinílico" define un residuo de un alcohol polivinílico, que está unido a la cadena alquílica por un átomo de oxígeno. Un peso molecular preferido del PVA es aproximadamente 100.000-130.000 g/mol con un Pw (grado de polimerización) de 2.700 y una proporción de hidrólisis del 86-88%. El PVA según lo anterior está disponible comercialmente.

25 Las siguientes son realizaciones preferentes:

– R₂ es hidrógeno y R₁ y R₃ son ambos halógeno, ventajosamente ambos cloro;

– R₁ es hidrógeno y R₂ y R₃ son ambos grupos alcoxi, ventajosamente ambos un grupo metoxi;

30 – R₂ y R₃ son ambos hidrógeno y R₁ es halógeno, ventajosamente flúor;

– R₄ es un grupo metilo;

– R₅ y R₆ son ambos halógeno, ventajosamente bromo;

35 – R₅ es bromo y R₆ es alcohol polivinílico;

– m es 4.

Se prefieren en particular los compuestos de fórmula (I) en la que

40 – R₂ es hidrógeno y R₁ y R₃ son ambos cloro; R₄ y R₅ son ambos grupos metilo; R₅ y R₆ son ambos bromo; m es 4;

– R₁ es hidrógeno; R₂ y R₃ son ambos un grupo metoxi; R₄ es un grupo metilo; R₅ y R₆ son ambos bromo; m es 4;

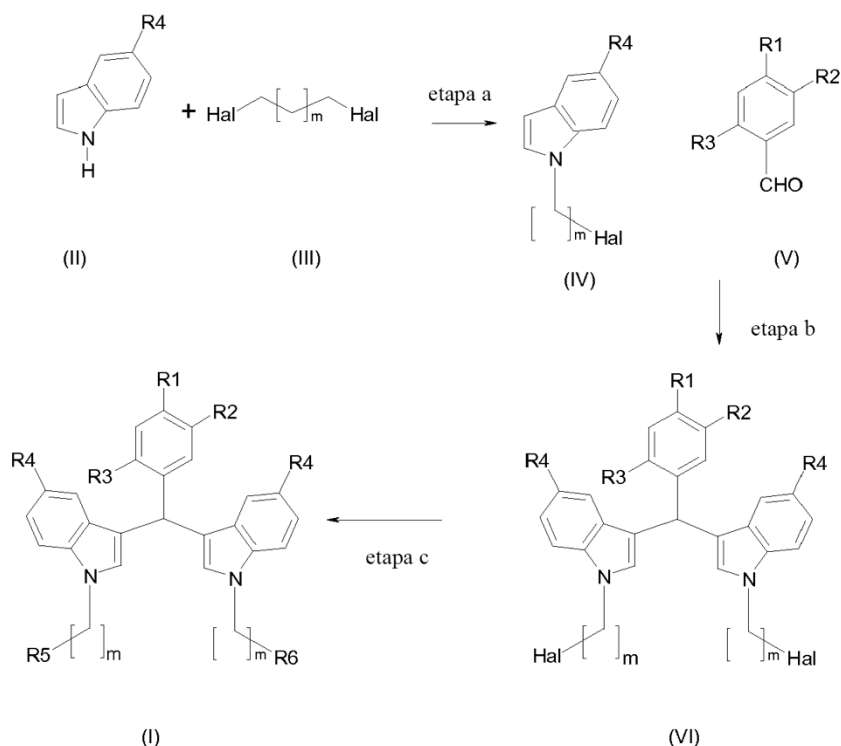
– R₁ es flúor; R₂ y R₃ son ambos hidrógeno; R₄ es un grupo metilo; R₅ y R₆ son ambos bromo; m es 4;

45 – R₂ es hidrógeno; R₁ y R₃ son ambos cloro; R₄ es un grupo metilo; R₅ es bromo y R₆ es alcohol polivinílico; m es 4;

50 – R₁ es hidrógeno; R₂ y R₃ son ambos un grupo metoxi; R₄ es un grupo metilo; R₅ es bromo y R₆ es alcohol polivinílico; m es 4;

– R₁ es flúor; R₂ y R₃ son ambos hidrógeno; R₄ es un grupo metilo; R₅ es bromo y R₆ es alcohol polivinílico; m es 4.

Los compuestos de la invención pueden ser preparados mediante un proceso según el siguiente Esquema



en el que R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y m son según se ha definido anteriormente, Hal es un átomo halógeno, y m es de 1 a 3.

El proceso recién mostrado representa otra materia objeto de la invención.

5 Los compuestos de fórmula (II) y (III) son conocidos en la técnica o pueden ser preparados mediante procedimientos conocidos.

En el proceso de la invención, se hace que un compuesto de fórmula (II) reaccione con el dihalo-alcileno (III) en un disolvente apropiado, en presencia de una base fuerte.

10 Preferentemente, el disolvente se selecciona de una alcanona, tal como 2-butanona. Sin embargo, también se pueden usar disolventes orgánicos con polaridad similar. Preferentemente, la base es un hidróxido, tal como un hidróxido de metal alcalina; por ejemplo, KOH o NaOH.

Preferentemente, la proporción molar compuesto (II)/compuesto (III)/base es aproximadamente 1/4/2. Es ventajoso efectuar la reacción en un entorno inerte, tal como bajo nitrógeno o argón.

La temperatura de la reacción está comprendida entre la temperatura ambiente y la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción, preferentemente entre 40 y 80°C, ventajosamente a aproximadamente 50-60°C.

15 La reacción se completa en unas horas, aproximadamente de 1 a 6 horas. Sin embargo, el experto en la técnica es capaz de seguir el desarrollo del flujo de reacción y el tiempo de finalización, que pueden ser determinados, por ejemplo, usando la técnica de CCF (cromatografía en capa fina).

20 El compuesto de fórmula (IV) es aislado y, si es necesario o se desea, purificado antes de hacerlo reaccionar con benzaldehído de fórmula (V), preferentemente en una proporción molar de al menos 2/1, en presencia de cantidades catalíticas de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína (DBDMH). Preferentemente, la reacción se lleva a cabo sin ningún disolvente.

Es ventajoso efectuar la reacción en un entorno inerte, tal como bajo nitrógeno o argón.

La temperatura de la reacción está comprendida entre la temperatura ambiente y la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción, preferentemente entre 40 y 80°C, ventajosamente a aproximadamente 50-60°C.

25 La reacción se completa en unas horas, aproximadamente de 1 a 6 horas. Sin embargo, el experto en la técnica es capaz de seguir el desarrollo del flujo de reacción usando procedimientos convencionales, tales como técnicas cromatográficas.

El compuesto de fórmula (VI) es aislado y, si es necesario o se desea, purificado según técnicas conocidas. El compuesto (VI) corresponde al compuesto (I) cuando R₆ es halógeno.

Para preparar el compuesto (I) en el que R₆ se selecciona entre alcohol polivinílico; polivinilamina y un polímero de celulosa, puede llevarse a cabo la siguiente reacción.

- 5 A una solución de alcohol polivinílico (PVA) o polivinilamina o un polímero de celulosa, en un disolvente adecuado, tal como dimetilformamida (DMF), en una atmósfera inerte calentada al menos hasta 100°-120°C, se añade una base, tal como carbonato potásico (K₂CO₃), y la mezcla es agitada algunas horas, tal como 1 o 2 horas. A esa mezcla, se le añade el compuesto (VI) y la reacción es agitada bajo control cromatográfico, tal como CCF, durante unas horas, tal como 2-4 horas. El disolvente se evapora y el compuesto deseado (I) es aislado por filtración.
- 10 Preferentemente, la mezcla es centrifugada antes del filtrado. En la sección experimental de la presente descripción se proporcionan ejemplos detallados de la anterior reacción.

Los compuestos de fórmula (I) pueden ser usados para impartir a los textiles un efecto de protección solar y antiinfeccioso.

- 15 La expresión "efecto de protección solar" significa que el textil y las prendas manufacturadas con él son capaces de proteger de la radiación UV al usuario.

La expresión "efecto antiinfeccioso" significa que el textil y las prendas son capaces de proteger al cuerpo contra infecciones, creando una barrera entre el usuario y los gérmenes, tales como bacterias, especialmente bacterias Gram (+) y/u hongos y/o virus y/o protozoos y/o helmintos.

- 20 De hecho, se descubrió que recubrir tejidos con los compuestos de la invención aumenta los valores de calificación de FPU (factor de protección ultravioleta) y, también, confiere al tejido efectos antimicrobianos, especialmente efectos antibacterianos, particularmente contra bacterias Gram (+).

Este es un resultado técnico valioso que permite que los tejidos tratados sean usados en la manufactura, entre otros, de EPP.

- 25 El uso de compuestos de fórmula (I) en el campo textil, en la preparación de tejidos de protección solar y antiinfecciosos y en la manufactura de EPP también es una materia objeto de la invención, así como tejidos, vestimenta y EPP tratados, especialmente recubiertos, con los compuestos de fórmula (I).

Es otra materia objeto de la invención un procedimiento para lograr tejidos de protección solar y tejidos antiinfecciosos que comprende tratar, especialmente recubrir, dichos tejidos con los compuestos de fórmula (I).

- 30 Estos tejidos pueden ser obtenidos disolviendo los compuestos de la invención en un disolvente adecuado, tal como, por ejemplo, diclorometano, y la solución puede ser añadida a una pasta convencional de estampado y luego aplicada a los tejidos.

Los términos "tratar" o "tratando" significan que los tejidos o la vestimenta o similares son recubiertos o empapados con el compuesto de la invención.

- 35 Estos tejidos pueden ser obtenidos disolviendo los compuestos de la invención en un disolvente adecuado —es decir, en un disolvente que sea capaz de disolver compuestos de fórmula (I), tales como, por ejemplo, diclorometano—, y la solución puede ser añadida a una pasta convencional de estampado y luego aplicada a los tejidos. Puede llevarse a cabo el procedimiento de estampado a la lionesa para la aplicación de estampado, en el que para la pasta de estampado pueden usarse resinas acrílicas y poliméricas modificadas, así como reticulantes convencionales. Después, preferentemente, los tejidos pueden ser curados; por ejemplo, a 130°C durante 3-5 minutos.
- 40

Cualquier tipo de tejido puede ser recubierto con los compuestos de la invención, incluyendo tejidos de calada, macramé y tela no tejida.

Preferentemente, los tejidos son tejidos de algodón, ventajosamente tejidos de algodón al 100%.

Los tejidos también pueden ser tela vaquera.

- 45 Para determinar la radiación UV bloqueada o transmitida por los tejidos textiles, se siguió el conocido procedimiento AATCC 183. En la sección experimental de la descripción se dan detalles del procedimiento.

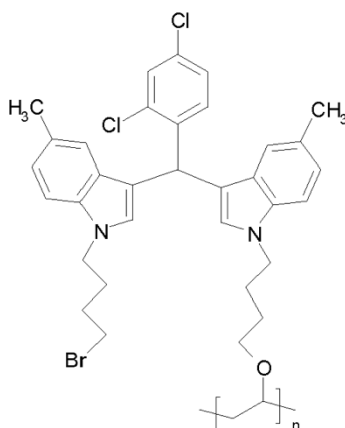
Según puede verse en la sección experimental, los tejidos tratados con los compuestos de la invención presentaron FPU sorprendentemente excepcionales, estando todos ellos muy por encima del límite de valores de FPU para ser incluidos en la "Categoría de excelente protección contra la radiación UV"; es decir, FPU 40.

Para determinar la actividad antimicrobiana de los tejidos textiles, se siguieron el estándar de lavado BS EN ISO 6330 5A y el estándar de ensayos antibacterianos AATCC 147:2011. En la sección experimental de la descripción se dan detalles del procedimiento.

Sección experimental

- 5 En las figuras adjuntas se presentan los espectros analíticos de los compuestos sintetizados.

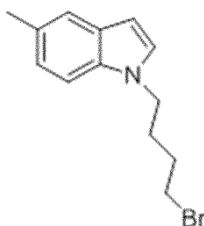
Ejemplo 1



10 Se hacen reaccionar 5-metilindol y 1,4-dibromobutano en 2-butanona en presencia de KOH (proporción molar 5-metilindol/1,4-dibromobutano/KOH= 1/4/2) a 55°C, bajo N₂, durante 3 horas. El compuesto intermedio (IV) es purificado mediante cromatografía en columna usando gel de sílice como fase sólida y 1/10 : acetato etílico/n-hexano como sistema eluyente. Se hace reaccionar al compuesto intermedio purificado con 2,4-diclorobenzaldehído (proporción molar 2/1) en presencia de cantidades catalíticas de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína (DBDMH), a 55°C, en atmósfera de N₂ durante 2 horas para obtener el compuesto intermedio (VI) con un 67% de rendimiento. El compuesto intermedio es purificado mediante cromatografía en columna usando gel de sílice como fase sólida y 1/15: acetato etílico/n-hexano como sistema eluyente. Se disuelve PVA (el peso molecular es aproximadamente 100.000-130.000 g/mol, con un Pw de 2.700 y una proporción de hidrólisis del 86-88%) en dimetilformamida (DMF) (60 mg/3mL) a 120°C, en N₂ a temperatura de reflujo. Tras la adición de 70 mg de K₂CO₃, la mezcla de reacción es agitada durante 1 hora. A continuación, el compuesto intermedio (V) (100 mg/2mL de DMF) es añadido a la mezcla. La reacción termina, con control de CCF, en 3 horas. Se retira la DMF, se centrifuga la mezcla de reacción y se filtran y secan los polímeros sedimentados en un horno de secado a 45°C, dando un 47% del compuesto base.

20 Datos analíticos

Compuesto intermedio



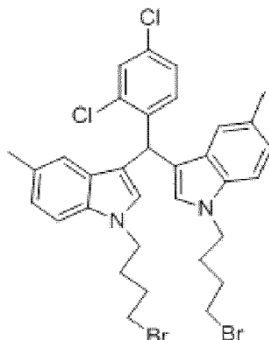
FTIR (ATR): $\nu = 3032$ y 3011 (estiramiento =CH aromático), 2918 ve 2851 (estiramiento CH alifático), 1673 (estiramiento C=C), 1488 , 1445 ve 1355 (flexión CH intraplana alifática) cm^{-1} .

25 RMN ¹H (CDCl₃, 500 MHz): $\delta = 1,72$ (p, J= 6,62 Hz, 2H, CH₂), $1,88$ (p, J= 6,9 Hz, 2H, CH₂), $2,36$ (s, 3H, CH₃), $3,25$ (t, J= 6,62 Hz, 2H, CH₂), $4,02$ (t, J= 6,62 Hz, 2H, CH₂), $6,32$ (d, J= 3,15 Hz, 1H, aromático), $6,94$ (d, J= 3,15 Hz, 2H, aromático), $7,13$ (d, J= 8,51 Hz, 1H, aromático), $7,33$ (s, 1H, aromático) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): m/z= 265 (M⁺).

30

Compuesto



Cristales blancos; p.f. = 141-142°C; R_f = 0,32 (1:5, acetato etílico/n-hexano); eficacia: 55%

5 FTIR (ATR): ν = 3081 y 3012 (estiramiento =CH aromático), 2927, 2874 y 2856 (estiramiento CH alifático), 1585 (estiramiento C=C), 1463 ve 1359 (flexión CH intraplanaria alifática), 1100 (balanceo C-N) cm^{-1} .

10 RMN ^1H (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ = 1,64-1,80 (m, 8H, CH_2), 2,27 (s, 6H, CH_3), 3,47 (t, J = 6,62 Hz, 4H, CH_2), 4,10 (t, J = 6,62 Hz, 4H, CH_2), 6,05 (s, 1H, CH), 6,70 (s, 2H, aromático), 6,94 (d, J = 8,19 Hz, 2H, aromático), 7,00 (s, 2H, aromático), 7,15 (d, J = 8,51 Hz, 1H, aromático), 7,31 (dd, J = 2,20; 8,51 Hz, 1H, aromático), 7,35 (d, J = 8,19 Hz, 2H, aromático), 7,63 (s, 1H, aromático) ppm.

15 RMN ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz): δ = 21,14 ($2\times\text{CH}_3$), 28,42 ($2\times\text{CH}_2$), 34,52 ($2\times\text{CH}_2$), 35,68 (CH), 44,41 (CH_2), 109,77 (=CH), 114,75 (Cq), 118,39 ($2\times\text{CAr}$), 122,89 ($2\times\text{CAr}$), 126,97 (Cq), 127,15 (Cq), 127,25 (CAr), 128,73 (CAr), 131,13 (CAr), 133,60 (Cq), 134,79 (Cq), 140,80 (Cq) ppm.

UV (λ_{max} , CH_2Cl_2): 295 nm (c = $3,5\times 10^{-4}$, A = 1,52, ϵ = 4×10^3).

Compuesto del Ejemplo 1

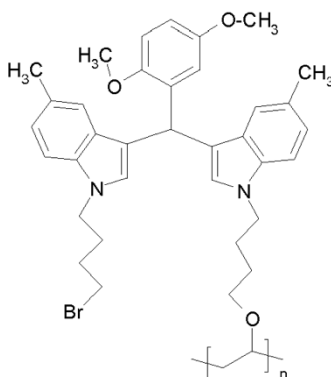
Polímero anaranjado, eficacia: 47%

20 FTIR (ATR): ν = 3348 (estiramiento OH), 3026 (estiramiento =CH aromático), 2930 ve 2874 (estiramiento CH alifático), 1557 ve 1486 (estiramiento C=C), 1367 (flexión CH intramolecular alifática), 1165 (estiramiento C-O), 1049 (balanceo C-N) cm^{-1} .

25 RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz): RMN ^1H (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ = 1,41-1,47 (p, 4H, CH_2), 1,78-1,84 (p, 4H, CH_2), 1,93 (d, J = 18,91 Hz, 2H, CH_2), 2,32 (s, 6H, CH_3), 3,50 (t, J = 6,30 Hz, 4H, CH_2), 3,97 (t, J = 6,62 Hz, 1H, CH), 4,07 (t, J = 6,93 Hz, 4H, CH_2), 6,15 (s, 1H, CH), 6,53 (s, 2H, aromático), 6,98 (d, J = 8,19 Hz, 2H, aromático), 7,03 (s, 2H, aromático), 7,17 (d, J = 4,72 Hz, 1H, aromático), 7,27 (d, J = 8,51 Hz, 1H, aromático), 7,35 (d, J = 1,57 Hz, 2H, aromático) ppm. UV (λ_{max} , CH_2Cl_2): 295 nm

30 Véanse las Figuras 1 a 10

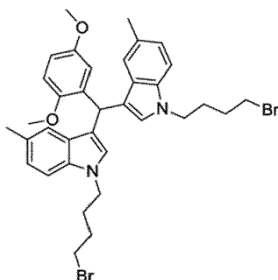
Ejemplo 2



Actuando como en el Ejemplo 1, pero usando 2,5-diclorobenzaldehído en vez de 2,4-diclorobenzaldehído, se obtiene el compuesto base (rendimiento 49%).

Datos analíticos

Compuesto



Cristales blancos; p.f.= 102°C; R_f= 0,12 (1:15, acetato etílico/n-hexano); eficacia 42%.

5 FTIR (ATR): = 3022 y 3000 (estiramiento =CH aromático), 2939, 2862 y 2831 (estiramiento CH alifático), 1616, 1588 y 1545 (estiramiento C=C), 1489, 1450 y 1363 (flexión CH intraplanaria alifática), 1024 (balanceo C-N) cm⁻¹.

10 RMN ¹H (DMSO-d₆, 500 MHz): δ= 1,72-1,76 (p, 4H, CH₂), 1,80-1,85 (p, 4H, CH₂), 2,32 (s, 6H, CH₃), 3,53 (t, J= 6,62 Hz, 4H, CH₂), 3,62 (s, 3H, OCH₃), 3,79 (s, 3H, OCH₃), 4,15 (t, J= 6,62 Hz, 4H, CH₂), 6,13 (s, 1H, CH), 6,66 (d, J= 2,83 Hz, 1H, aromático), 6,76 (s, 2H, aromático), 6,80 (dd, J= 3,15; 8,82 Hz, 1H, aromático), 6,97 (d, J= 8,51 Hz, 2H, aromático), 7,01 (d, J= 8,82 Hz, 1H, aromático), 7,07 (s, 2H, aromático), 7,37 (d, J= 8,51 Hz, 2H, aromático), ppm.

15 RMN ¹³C (CDCl₃, 125 MHz): δ= 21,5 (2xCH₃), 28,8 (2xCH₂), 30,0 (2xCH₂), 32,1 (CH), 33,1 (2xCH₂), 45,3 (2xCH₂), 55,5 (CH₃), 56,6 (CH₃), 108,8 (CAr), 110,6 (CAr), 111,8 (CAr), 116,5 (CAr), 117,6 (Cq), 119,9 (CAr), 122,9 (CAr), 127,2 (CAr), 127,7 (Cq), 128,0 (Cq), 134,3 (Cq), 135,0 (Cq), 151,4 (Cq), 153,4 (Cq) ppm.

UV (λ_{max}, CH₂Cl₂): 285 nm (c= 2,4x10⁻⁴, A= 1,77, ε= 7,2x10³).

Compuesto del Ejemplo 2

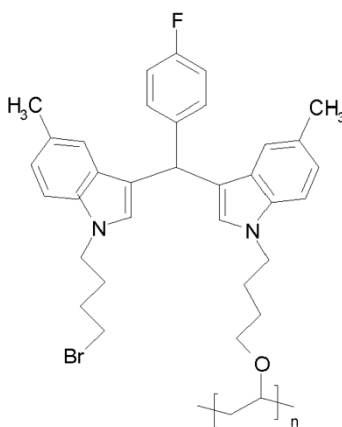
Polímero anaranjado; eficacia 47%

20 FTIR (ATR): = 3372 (estiramiento OH), 3019 (estiramiento =CH aromático), 2933 y 2871 (estiramiento CH alifático), 1661, 1589 ve 1547 (estiramiento C=C), 1460 y 1366 (flexión CH intraplanaria alifática), 1211 (estiramiento C-O), 1094 (balanceo C-N) cm⁻¹.

25 UV (λ_{max}, CH₂Cl₂): 295 nm.

Véanse las Figuras 11 a 17

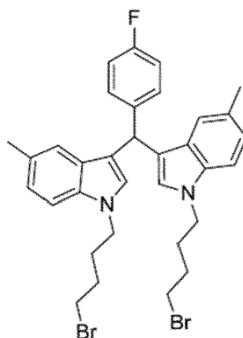
Ejemplo 3



30 Actuando como en el Ejemplo 1, pero usando 4-fluorobenzaldehído en vez de 2,4-diclorobenzaldehído, se obtiene el compuesto base (rendimiento 45%).

Datos analíticos

Compuesto



Cristales blancos; p.f.= 118-119°C; R_f = 0,22 (1:15, acetato etílico/n-hexano); eficacia 67%.

5 FTIR (ATR): = 3028 ve 3009 (estiramiento =CH aromático), 2957, 2920 y 2854 (estiramiento CH alifático), 1602, 1549 y 1504 (estiramiento C=C), 1485, 1453 y 1359 (estiramiento CH intraplanario alifático), 1012 (balanceo C-N) cm^{-1} .

10 RMN ^1H (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ = 1,67-1,71 (p, 4H, CH_2), 1,75-1,80 (p, 4H, CH_2), 2,27 (s, 6H, CH_3), 3,48 (t, J= 6,62 Hz, 4H, CH_2), 4,10 (t, J= 6,62 Hz, 4H, CH_2), 5,78 (s, 1H, CH), 6,75 (s, 2H, aromático), 6,92 (d, J= 8,19 Hz, 2H, aromático), 7,06 (s, 2H, aromático), 7,10 (d, J= 8,82 Hz, 2H, aromático), 7,31-7,34 (m, 4H, aromático) ppm.

15 RMN ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz): δ = 21,5 (2x CH_3), 28,8 (2x CH_2), 30,0 (2x CH_2), 32,1 (CH), 33,1 (2x CH_2), 45,3 (2x CH_2), 55,5 (CH_3), 56,6 (CH_3), 108,8 (CAr), 110,6 (CAr), 111,8 (CAr), 116,5 CAr), 117,6 (Cq), 119,9 (CAr), 122,9 (CAr), 127,2 (CAr), 127,7 (Cq), 128,0 (Cq), 134,3 (Cq), 135,0 (Cq), 151,4 (Cq), 153,4 (Cq) ppm.

UV (λ_{max} , CH_2Cl_2): 300 nm ($c= 2,2 \times 10^{-4}$, $A= 1,42$, $\epsilon= 6,4 \times 10^3$).

Compuesto del Ejemplo 3

Polímero marrón; eficacia 52%

20 FTIR (ATR): = 3340 (estiramiento OH), 3043 (estiramiento =CH aromático), 2932 y 2855 (estiramiento CH alifático), 1661, 1600 y 1504 (estiramiento C=C), 1485 y 1363 (estiramiento CH intraplanario alifático), 1217 (estiramiento C-O), 1091 (balanceo C-N) cm^{-1} .

25 UV (λ_{max} , DMSO): 295 nm.

Véanse las Figuras 18 a 24

Ejemplo 4

Ensayo del FPU

30 Procedimiento AATCC 183 - 2004

La transmisión de la radiación ultravioleta (UV-R) a través de una muestra se mide en un espectrofotómetro a intervalos de longitud de onda conocidos.

35 El factor de protección ultravioleta (FPU) se calcula como la proporción entre la irradiación de la radiación ultravioleta (UV-R) ponderada eritematosamente en el detector sin ninguna muestra y la irradiación UV-R ponderada eritematosamente en el detector con una muestra presente.

La irradiación UV-R ponderada eritematosamente en el detector sin ninguna muestra presente es igual a la suma entre intervalos de longitudes de onda de la irradiación espectral medida multiplicada por la eficacia espectral relativa para los espectros de acción eritematosa relevantes multiplicada por la función de ponderación de la UV-R del espectro apropiado de radiación solar multiplicado por el intervalo apropiado de longitudes de onda.

40 La irradiación UV-R ponderada eritematosamente en el detector con una muestra presente es igual a la suma entre intervalos de longitudes de onda de la irradiación espectral medida multiplicada por la eficacia espectral relativa para el espectro de acción eritematosa relevante multiplicada por la transmitancia espectral para la muestra multiplicada por el intervalo de longitudes de onda.

La protección porcentual contra la radiación UVA y UVB también se calcula según se da a conocer en el estándar AATCC 183 - 2004.

Resultados

5 Transmitancia o bloqueo de la radiación ultravioleta ponderada eritematosamente a través de tejidos según AATCC 183:2014

Acondicionamiento

Antes del ensayo: 21 ± 1°C de temperatura y 65 ± 2% de humedad relativa

10 En el momento del ensayo: 21°C de temperatura y 66% de humedad relativa

Calificación de valor de protección ultravioleta (según ASTM D 6603-Muestra no preparada): 1324

Clasificación de la protección: Categoría de excelente protección contra la radiación UV: hasta un valor de FPU de 40 o mayor.

15 Los resultados están documentados en las Figuras, en las cuales

– la Figura 25 muestra los resultados en una muestra de un tejido de calada no tratado de color crudo;

20 – la Figura 26 muestra los resultados en una muestra de una muestra textil tejida rosa clara tratada con el compuesto del Ejemplo 1;

– la Figura 27 muestra los resultados en una muestra de una muestra textil tejida rosa clara tratada con el compuesto del Ejemplo 2;

25 – la Figura 28 muestra los resultados en una muestra de una muestra textil tejida rosa tratada con el compuesto del Ejemplo 3.

Según puede verse por los datos documentados en las Figuras adjuntas, todas las muestras tratadas presentaron una excelente protección contra la radiación UV, mientras que la muestra no tratada no la presentó.

Ejemplo 5

Ensayo antimicrobiano

30 Se llevaron a cabo ensayos antibacterianos usando el estándar de lavado BS EN ISO 6330 5A y el estándar de ensayos antibacterianos AATCC 147:2011.

Los resultados se documentan en la presente memoria a continuación.

Zona de inhibición, valor medio en mm	Desarrollo de bacterias	Evaluación
>1	Ninguno	Buen efecto
0-1		
0	Ligero	Límite de eficacia
0		
0	Moderadamente intenso	Efecto insuficiente
0		

Ensayo en una muestra de tejido de calada amarillo estampado tratado con el compuesto del Ejemplo 1

Zona de inhibición, mm ⁽¹⁾	Desarrollo de bacterias ⁽²⁾
0	(-)
(-) No se observó ninguna colonia bacteriana directamente debajo de la muestra tratada en la zona de contacto. Existe una zona de inhibición - Buen efecto ⁽¹⁾ Anchura de la zona clara de inhibición en mm ⁽²⁾ (-) Ninguna colonia bacteriana directamente debajo de la muestra tratada	

Microorganismo	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538 Gram (+)
Tamaño de la muestra	25x50 mm
Temperatura de incubación	37°C ± 2°C
Tiempo de incubación	18-24 horas

ES 2 676 453 T3

Microorganismo	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538 Gram (+)
Número de lavados	-
Procedimiento de lavado	-

Ensayo en una muestra de tejido de calada rosado estampado tratado con el compuesto del Ejemplo 2

Zona de inhibición, mm ⁽¹⁾	Desarrollo de bacterias ⁽²⁾
0	(-)
(-) No se observó ninguna colonia bacteriana directamente debajo de la muestra tratada en la zona de contacto. Existe una zona de inhibición - Buen efecto ⁽¹⁾ Anchura de la zona clara de inhibición en mm ⁽²⁾ (-) Ninguna colonia bacteriana directamente debajo de la muestra tratada	

Microorganismo	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538 Gram (+)
Tamaño de la muestra	25x50 mm
Temperatura de incubación	37°C ± 2°C
Tiempo de incubación	18-24 horas
Número de lavados	-
Procedimiento de lavado	-

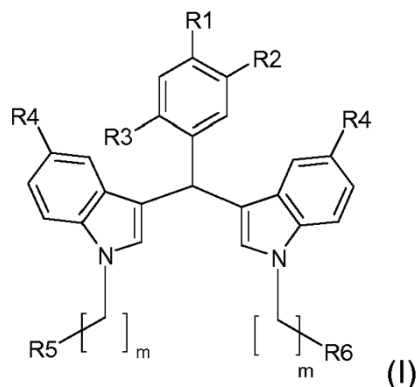
Ensayo en una muestra de tejido de calada rosado tratado con el compuesto del Ejemplo 3

Zona de inhibición, mm ⁽¹⁾	Desarrollo de bacterias ⁽²⁾
0	(-)
(-) No se observó ninguna colonia bacteriana directamente debajo de la muestra tratada en la zona de contacto. Existe una zona de inhibición - Buen efecto ⁽¹⁾ Anchura de la zona clara de inhibición en mm ⁽²⁾ (-) Ninguna colonia bacteriana directamente debajo de la muestra tratada	

Microorganismo	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538 Gram (+)
Tamaño de la muestra	25x50 mm
Temperatura de incubación	37°C ± 2°C
Tiempo de incubación	18-24 horas
Número de lavados	-
Procedimiento de lavado	-

REIVINDICACIONES

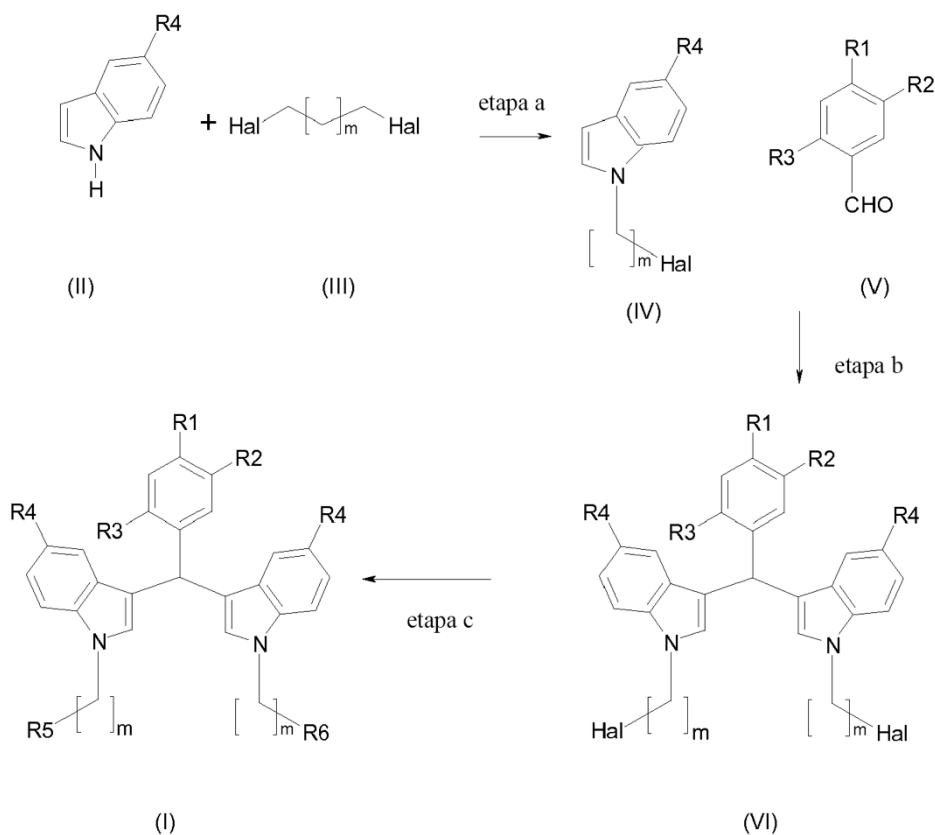
1. Un compuesto de fórmula (I)



en el que

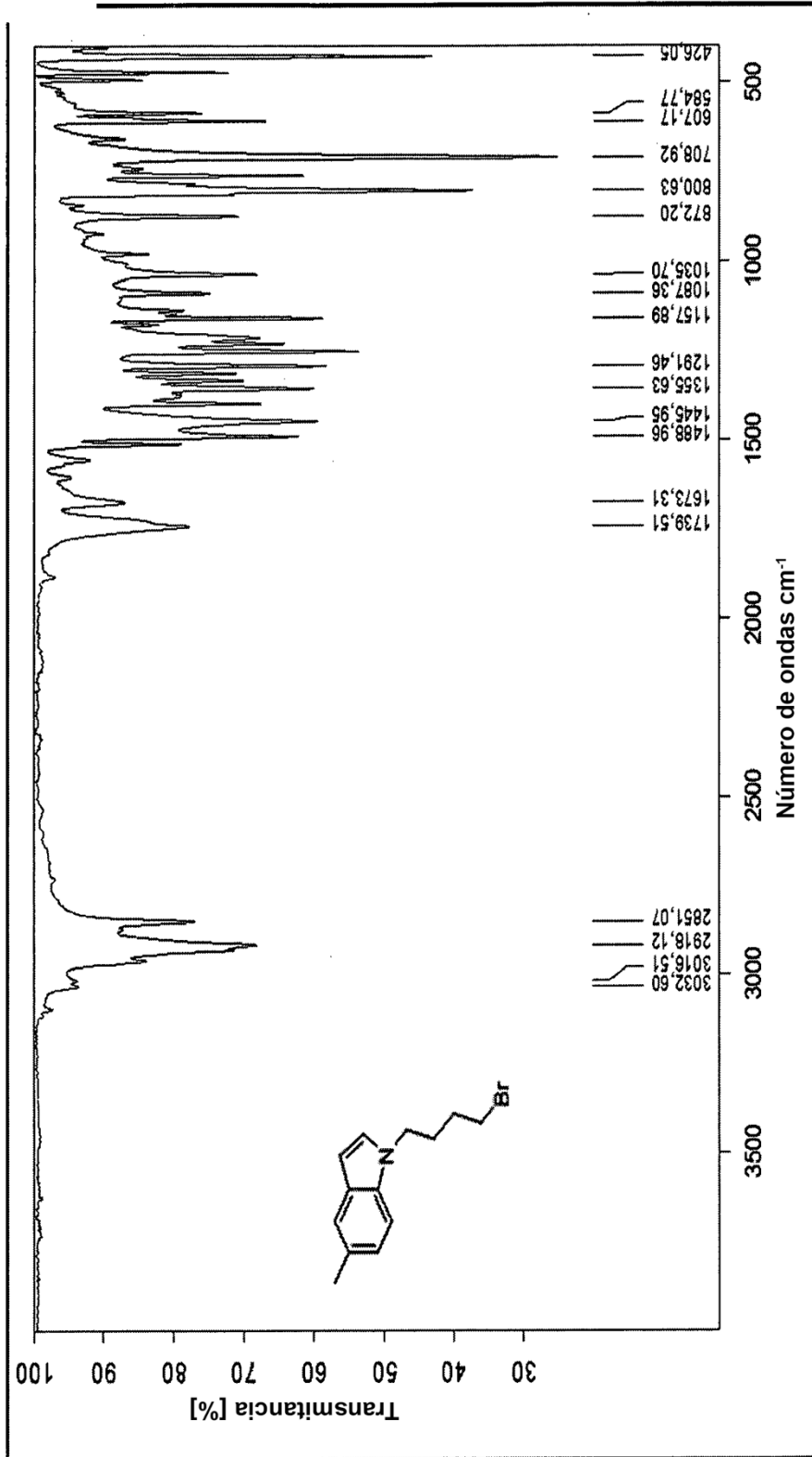
- 5 – R₁ se selecciona entre hidrógeno, un átomo halógeno, un grupo alquilo C1-C10 acíclico no sustituido, saturado o insaturado, lineal o ramificado; y un grupo alcoxi C1-C10 acíclico no sustituido, saturado o insaturado, lineal o ramificado; cuando R₂ y R₃ son H;
- 10 – R₂ se selecciona entre hidrógeno, un grupo alquilo C1-C10 acíclico no sustituido, saturado o insaturado, lineal o ramificado; y un grupo alcoxi C1-C10 acíclico no sustituido, saturado o insaturado, lineal o ramificado; cuando R₁ es H y R₃ es grupos alquilo o alcoxi según se acaban de definir;
- 15 – R₃ se selecciona entre hidrógeno, un átomo halógeno, un grupo alquilo C1-C10 acíclico no sustituido, saturado o insaturado, lineal o ramificado; y un grupo alcoxi C1-C10 acíclico no sustituido, saturado o insaturado, lineal o ramificado; cuando R₁ es H y R₃ es halógeno, alquilo o alcoxi según se acaban de definir;
- 20 – R₄ se selecciona entre un grupo alquilo C1-C10 acíclico no sustituido, saturado o insaturado, lineal o ramificado; y un grupo alcoxi C1-C10 acíclico no sustituido, saturado o insaturado, lineal o ramificado;
- 25 – R₅ se selecciona entre un átomo halógeno, alcohol polivinílico, polivinilamina y un polímero de celulosa;
- R₆ se selecciona entre un átomo halógeno, alcohol polivinílico, polivinilamina y un polímero de celulosa;
- m es de 3 a 5.
- 30 2. El compuesto según la reivindicación 1 caracterizado porque R₂ es hidrógeno; R₁ y R₃ son ambos cloro; R₄ y R₅ son ambos grupos metilo; R₆ son ambos bromo y m es 4.
3. El compuesto según la reivindicación 1 caracterizado porque R₁ es hidrógeno; R₂ y R₃ son ambos un grupo metoxi; R₄ es un grupo metilo; R₅ y R₆ son ambos bromo y m es 4.
4. El compuesto según la reivindicación 1 caracterizado porque R₁ es flúor; R₂ y R₃ son ambos hidrógeno; R₄ es un grupo metilo; R₅ y R₆ son ambos bromo y m es 4.
5. El compuesto según la reivindicación 1 caracterizado porque R₂ es hidrógeno; R₁ and R₃ son ambos cloro; R₄ es un grupo metilo; R₅ es bromo y R₆ es alcohol polivinílico y m es 4.
6. El compuesto según la reivindicación 1 caracterizado porque R₁ es hidrógeno; R₂ y R₃ son ambos un grupo metoxi; R₄ es un grupo metilo; R₅ es bromo y R₆ es alcohol polivinílico y m es 4.
- 35 7. El compuesto según la reivindicación 1 caracterizado porque R₁ es flúor; R₂ y R₃ son ambos hidrógeno; R₄ es un grupo metilo; R₅ es bromo y R₆ es alcohol polivinílico y m es 4.
8. El compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 5, 6 y 7 caracterizado porque el peso molecular del PVA es aproximadamente 100.000-130.000 g/mol con un Pw (grado de polimerización) de 2.700 y una proporción de hidrólisis del 86-88%.

9. El uso de al menos un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el campo textil y en la preparación de tejidos de protección solar y antiinfecciosos.
10. El uso según la reivindicación 9 caracterizado porque dichos tejidos son tejidos de algodón.
11. El uso según la reivindicación 9 caracterizado porque dichos tejidos son tela vaquera.
- 5 12. Un procedimiento para lograr tejidos de protección solar y tejidos antiinfecciosos que comprende tratar dichos tejidos con al menos un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
13. Tejidos, vestimenta y/o EPP tratados con al menos un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
14. Un proceso para la preparación de un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 que comprende hacer reaccionar compuestos de fórmulas (II) y (III) según el siguiente Esquema
- 10



15. El proceso de la reivindicación 14 caracterizado porque, en la etapa (a), se hace reaccionar a un compuesto de fórmula (II) con un compuesto de fórmula (III) en un disolvente apropiado, en presencia de una base fuerte, siendo la proporción molar compuesto (II)/compuesto (III)/base aproximadamente 1/4/2.
16. El proceso de la reivindicación 14 o 15 caracterizado porque, en la etapa (b), se hace reaccionar a un compuesto de fórmula (IV) con benzaldehído de fórmula (V), en una proporción molar de al menos 2/1, en presencia de cantidades catalíticas de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína (DBDMH), sin la presencia de disolvente alguno.
17. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16 caracterizado porque, en la etapa (c), se hace reaccionar a un compuesto (VI) con un reactivo seleccionado entre alcohol polivinílico, polivinilamina y un polímero de celulosa, en un disolvente adecuado y en presencia de una base.
- 20 18. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17 caracterizado porque Hal es bromo y R₄ es metilo.
19. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18 caracterizado porque R₅ es bromo y R₆ es PVA.

Figura 1



Espectro FTIR (ATR)

Figura 2

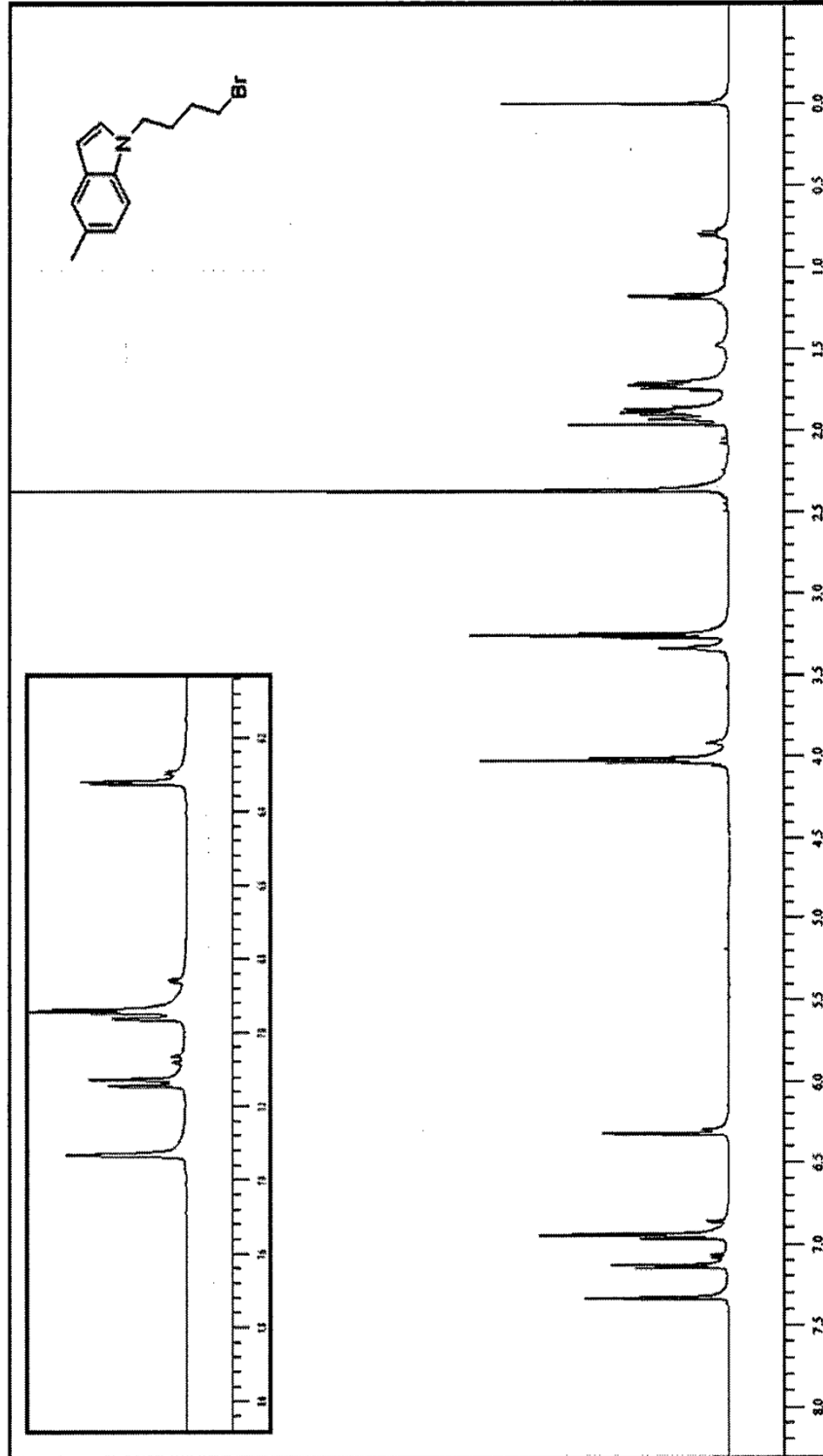
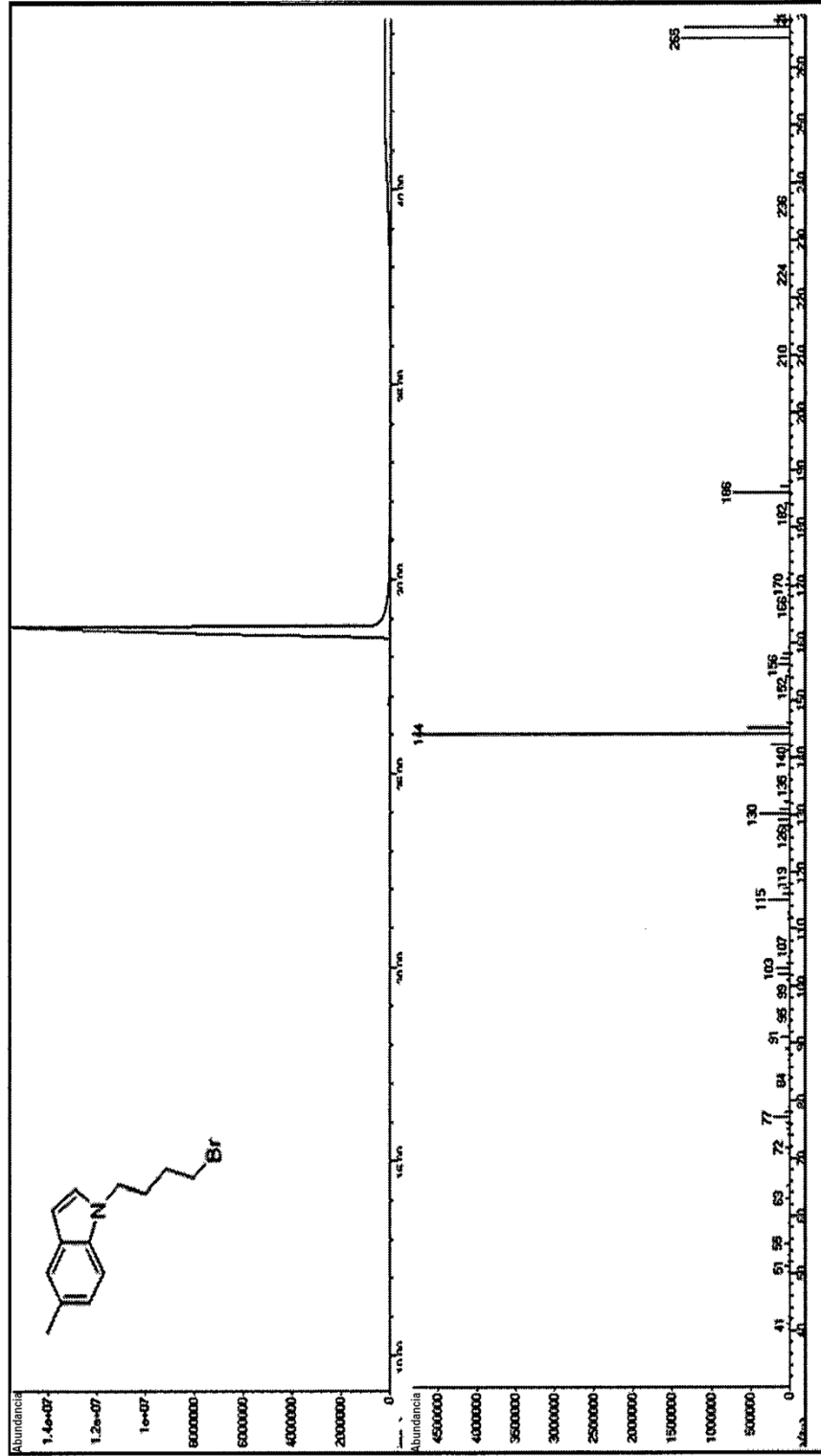
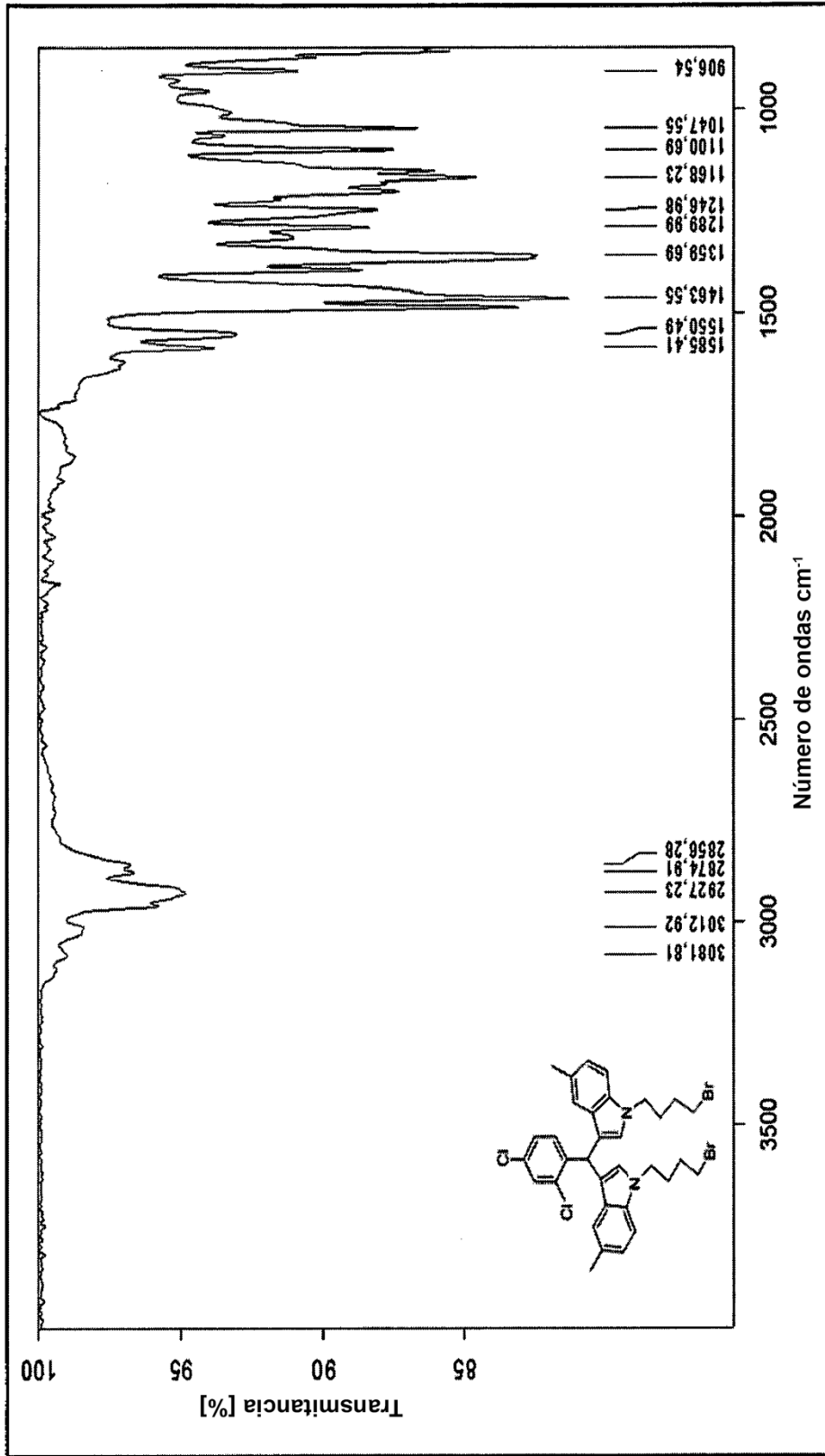


Figura 3



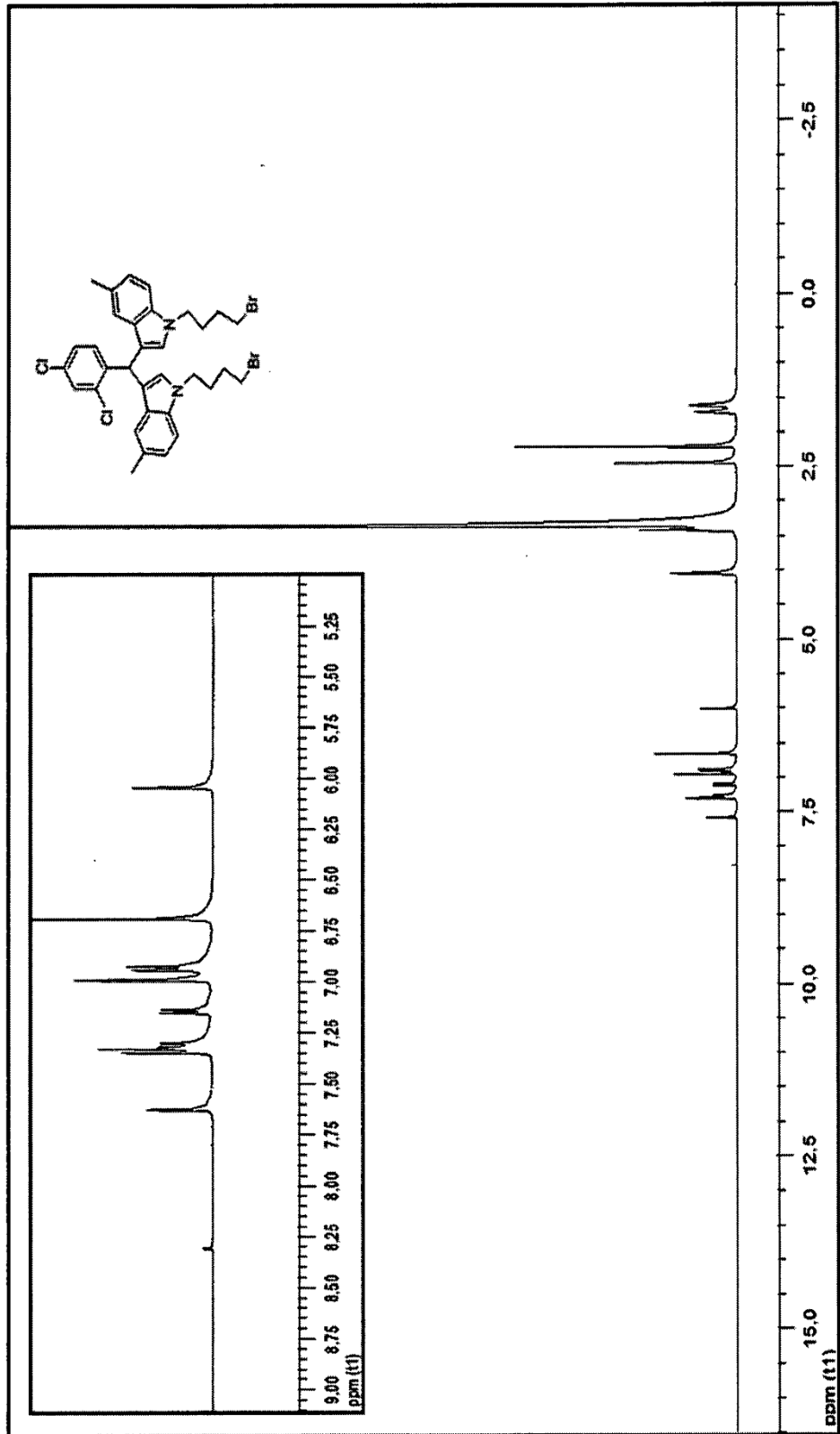
Espectro GC-MS

Figura 4



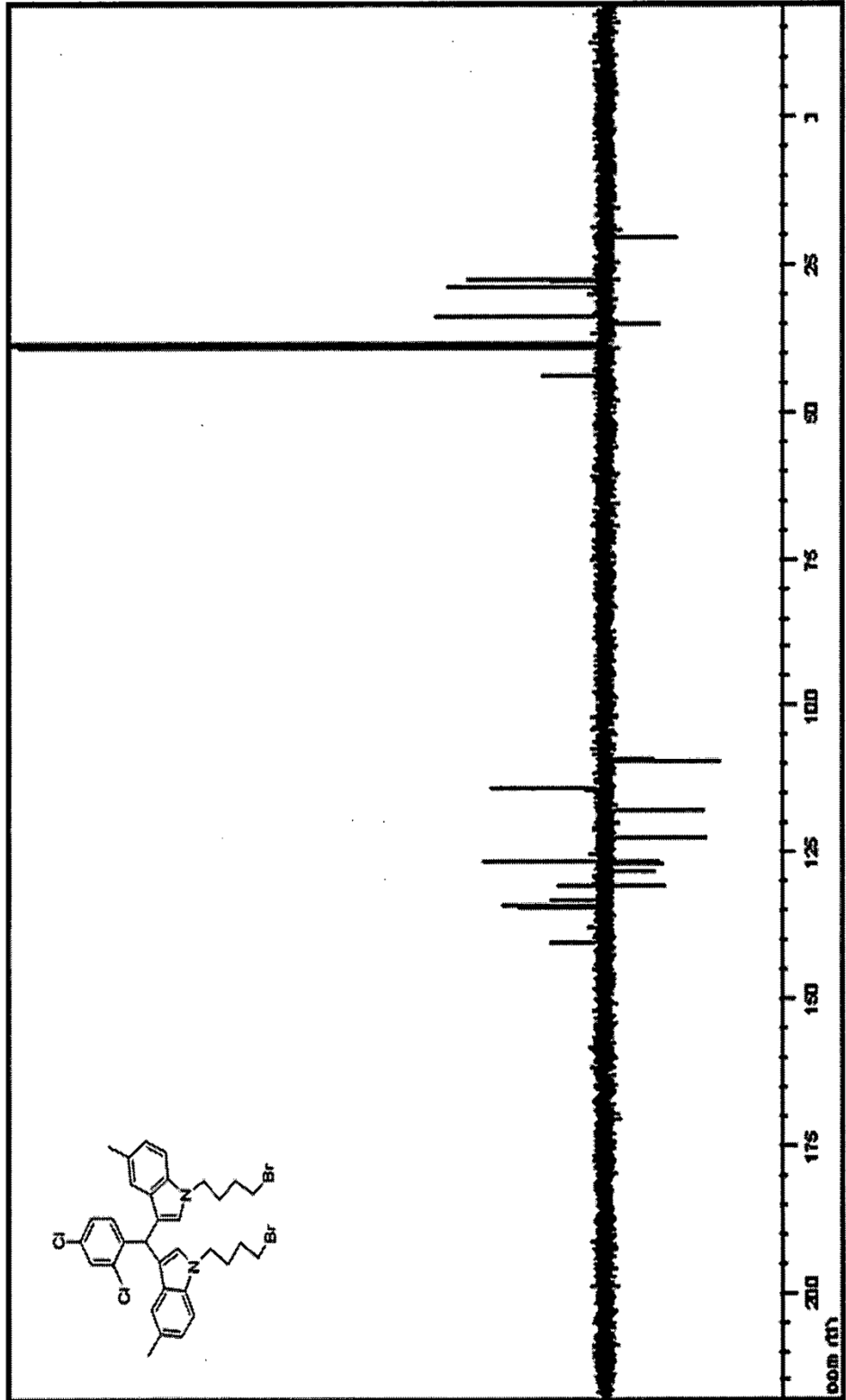
Espectro FTIR (ATR)

Figura 5



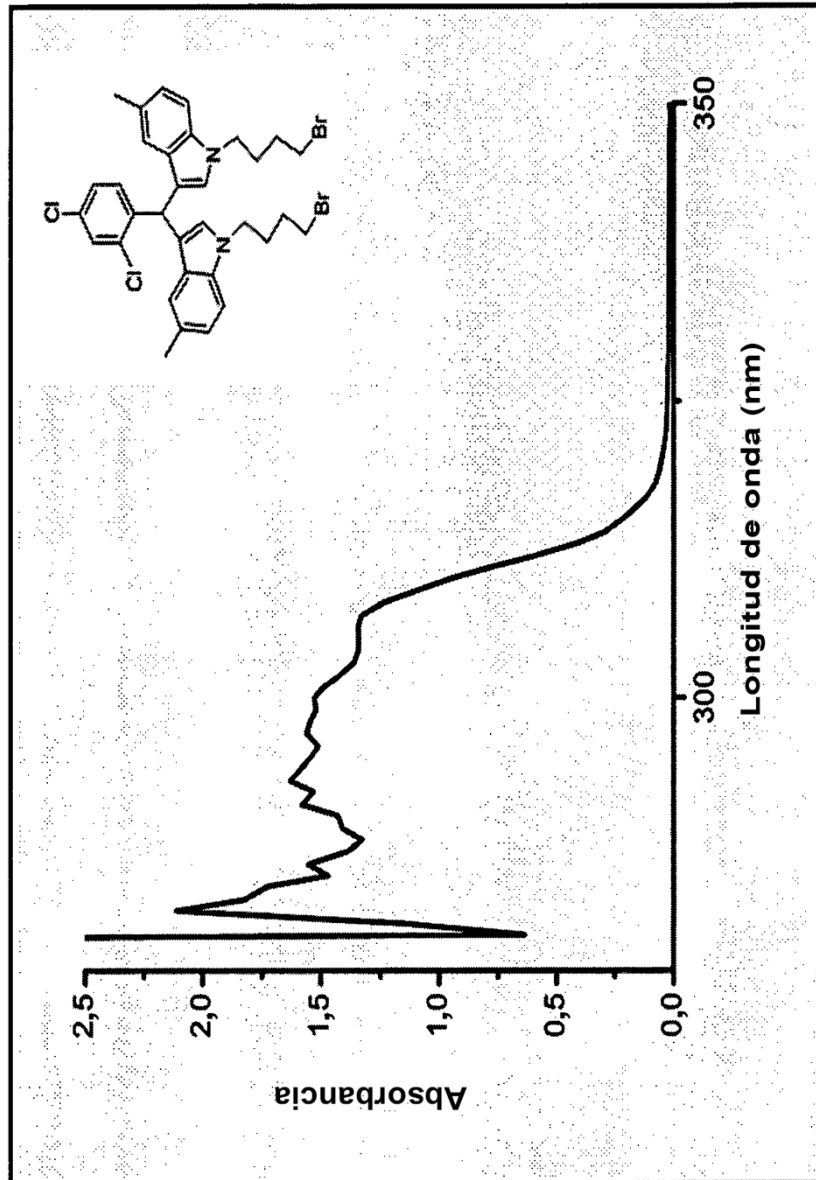
Espectro RMN ¹H

Figura 6



Espectro RMN ¹³C

Figura 7



Espectro UV

Figura 8

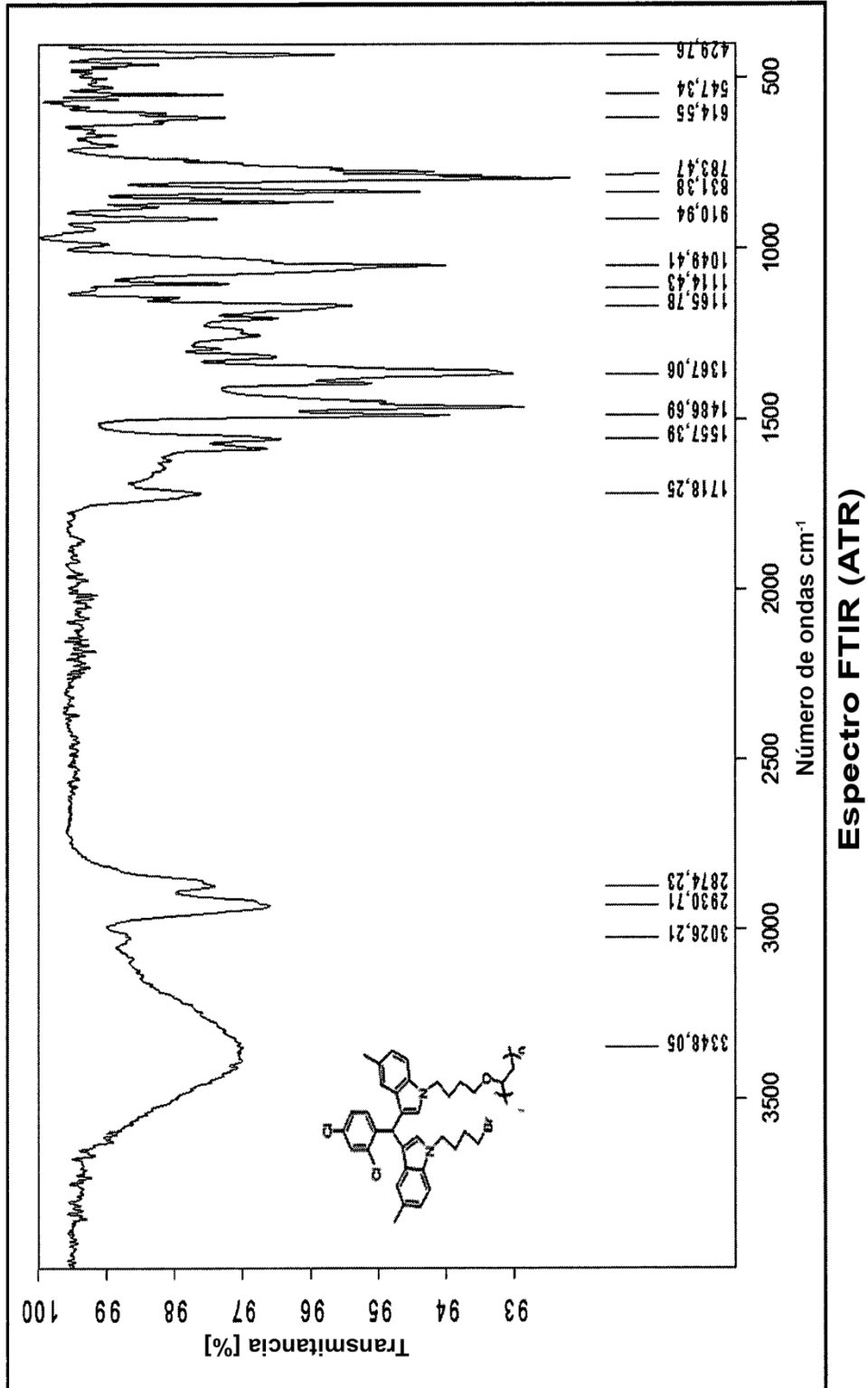


Figura 9

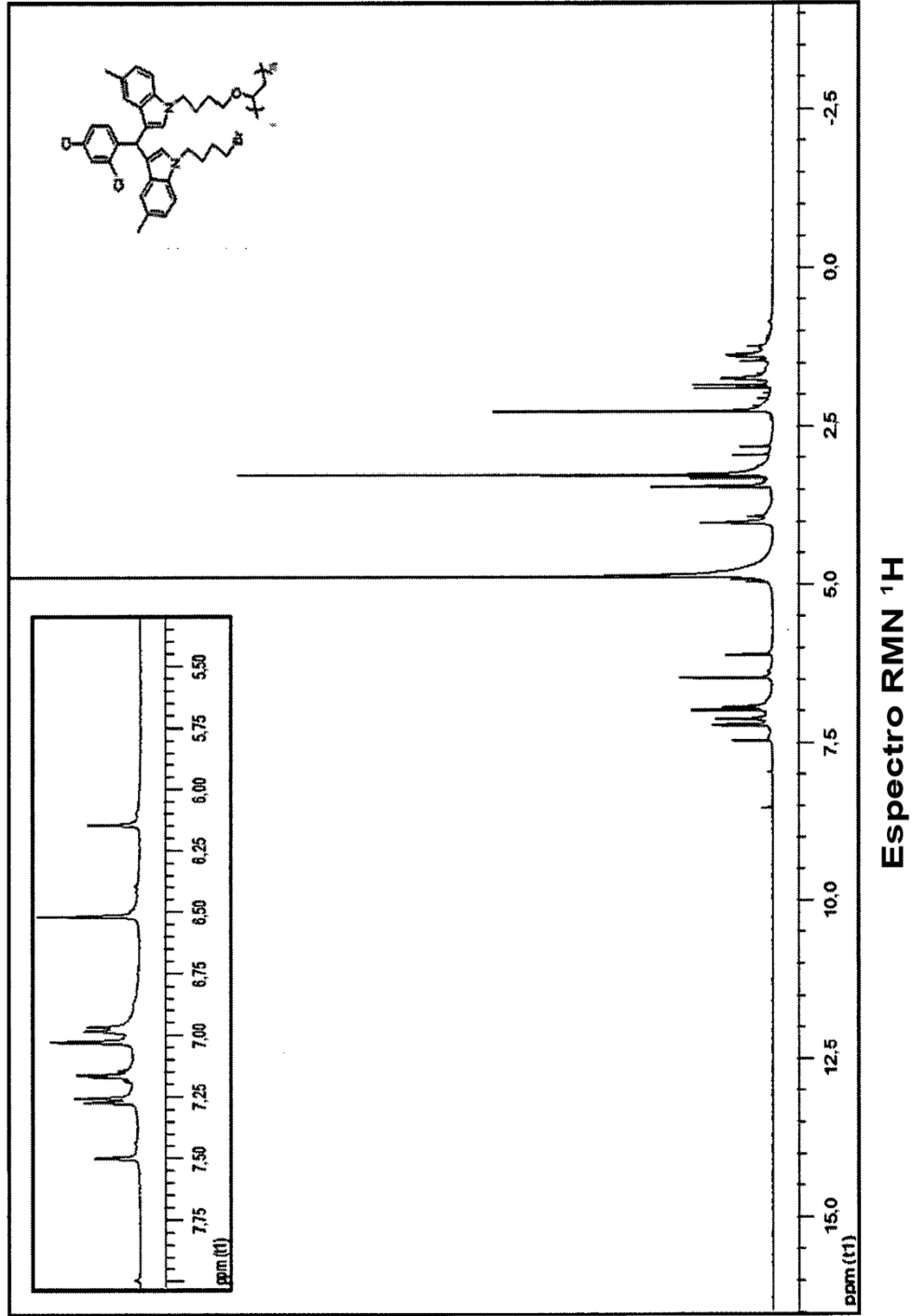
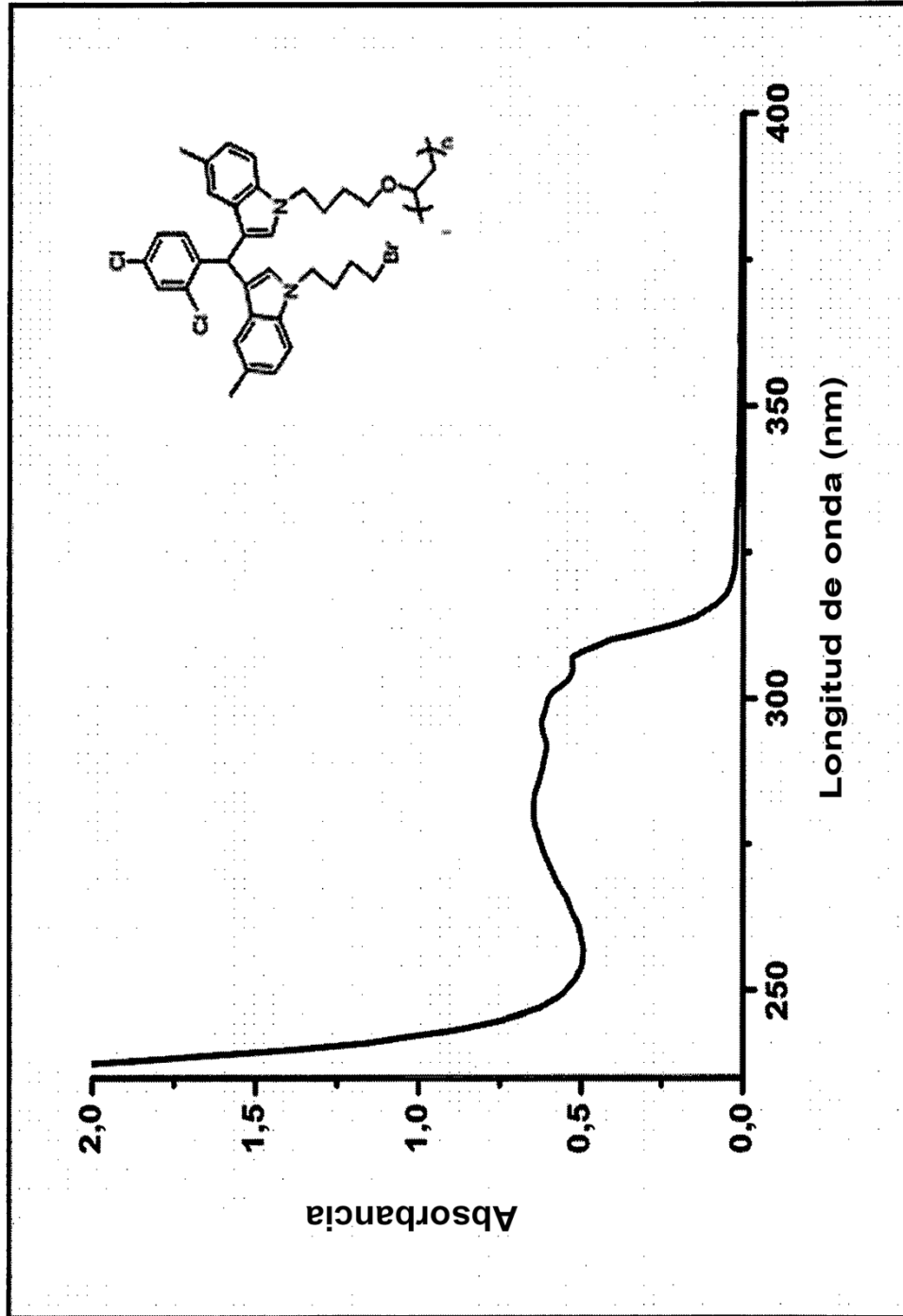
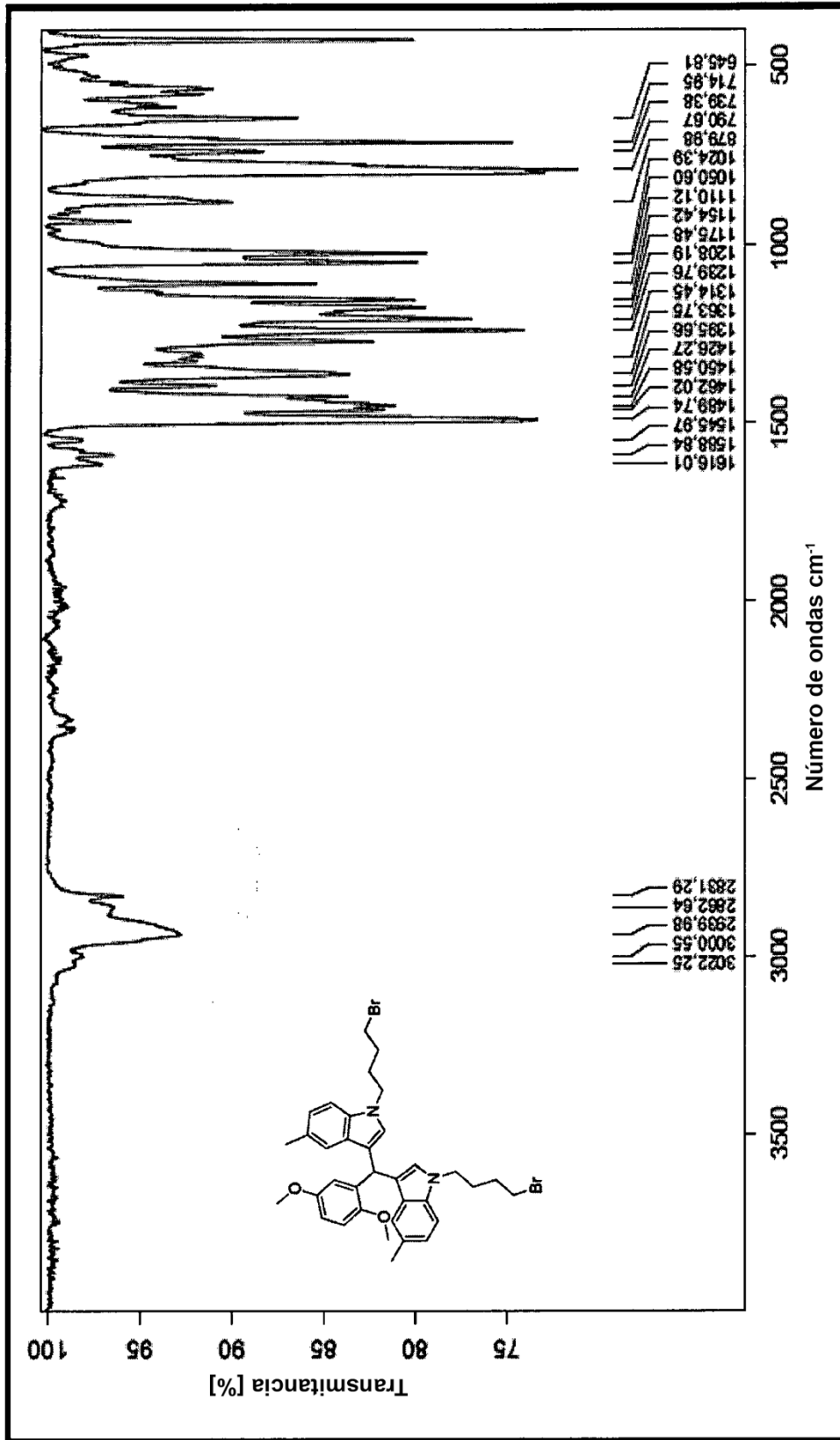


Figura 10



Espectro UV

Figura 11



Espectro FTIR (ATR)

Figura 12

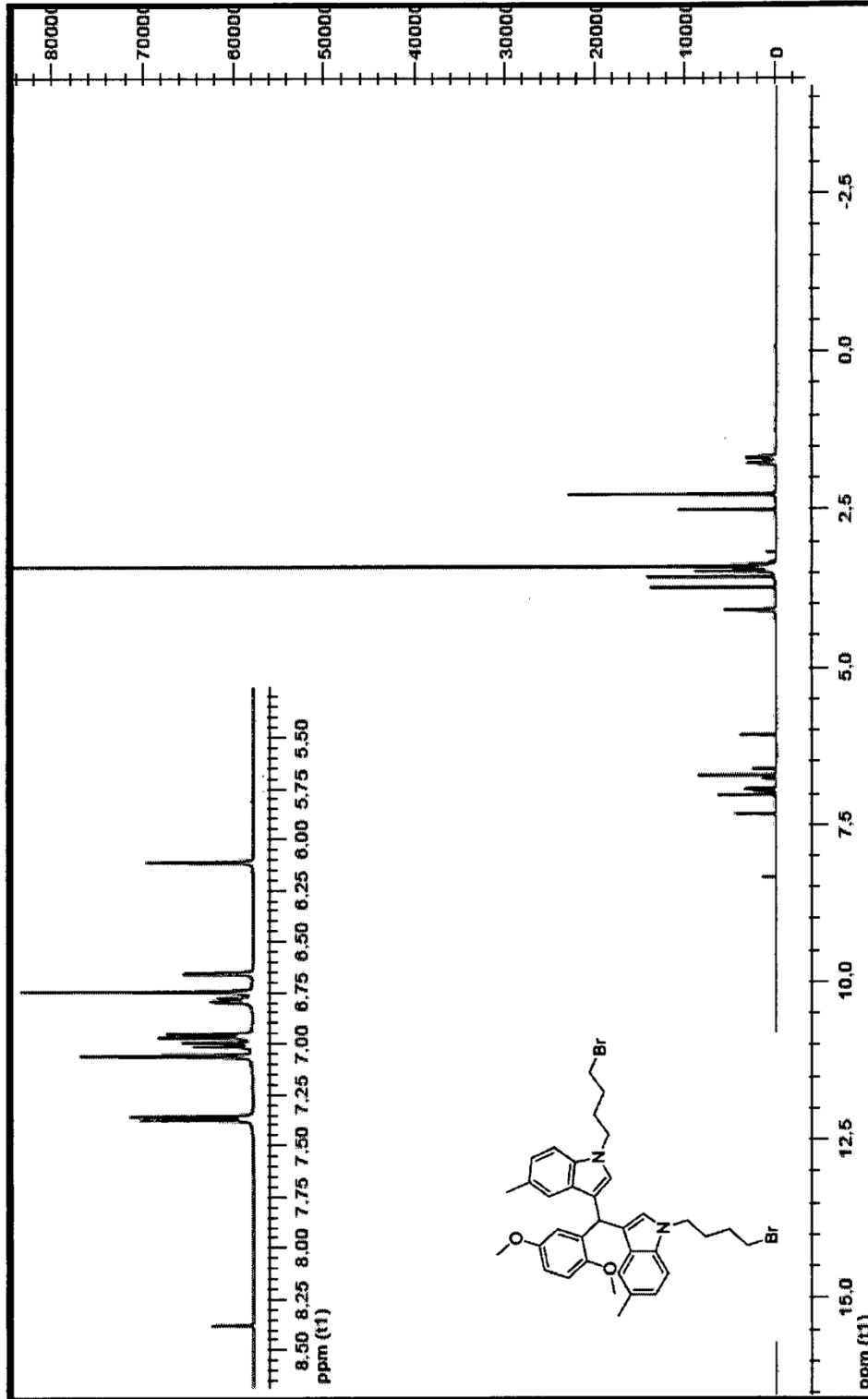


Figura 13

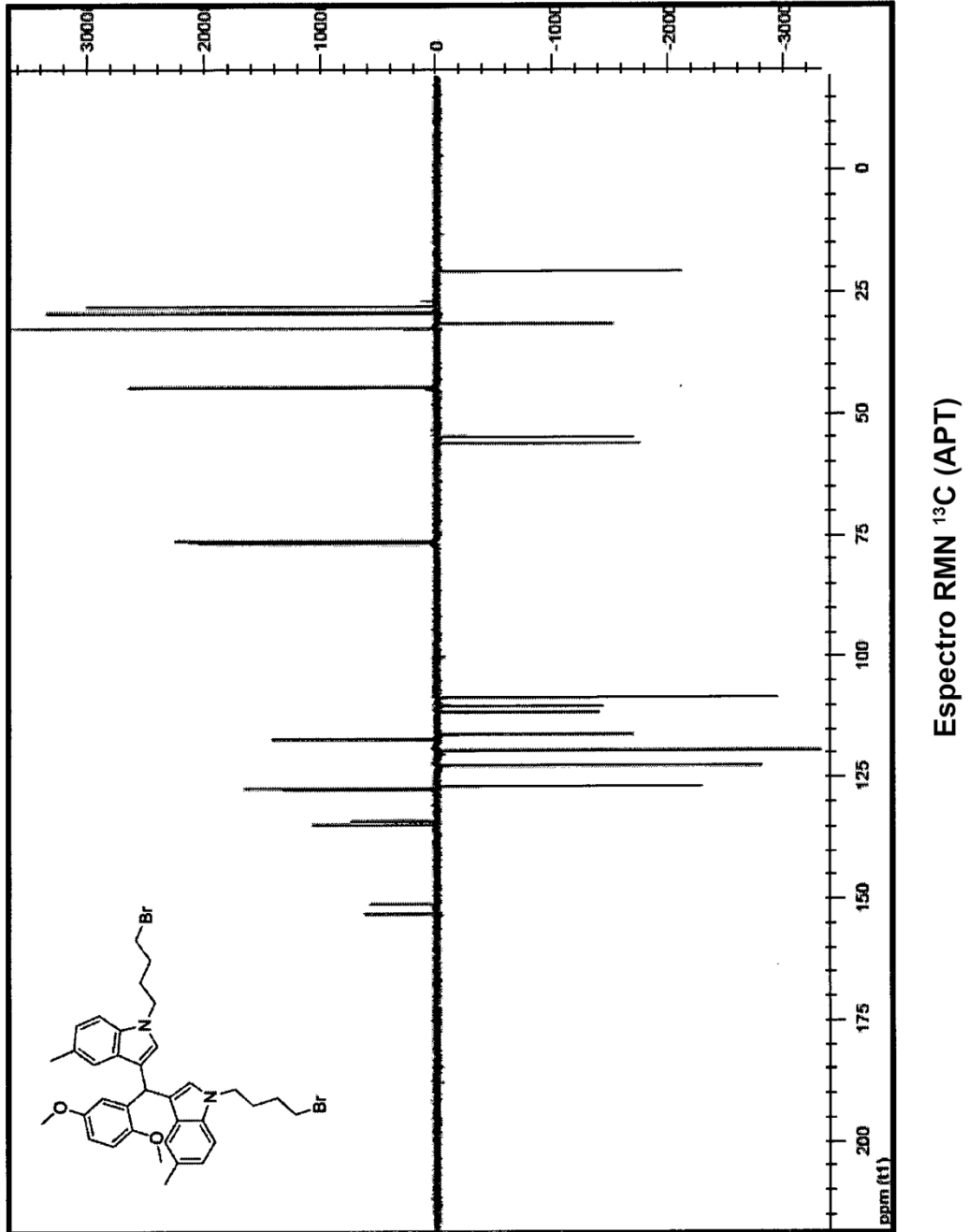
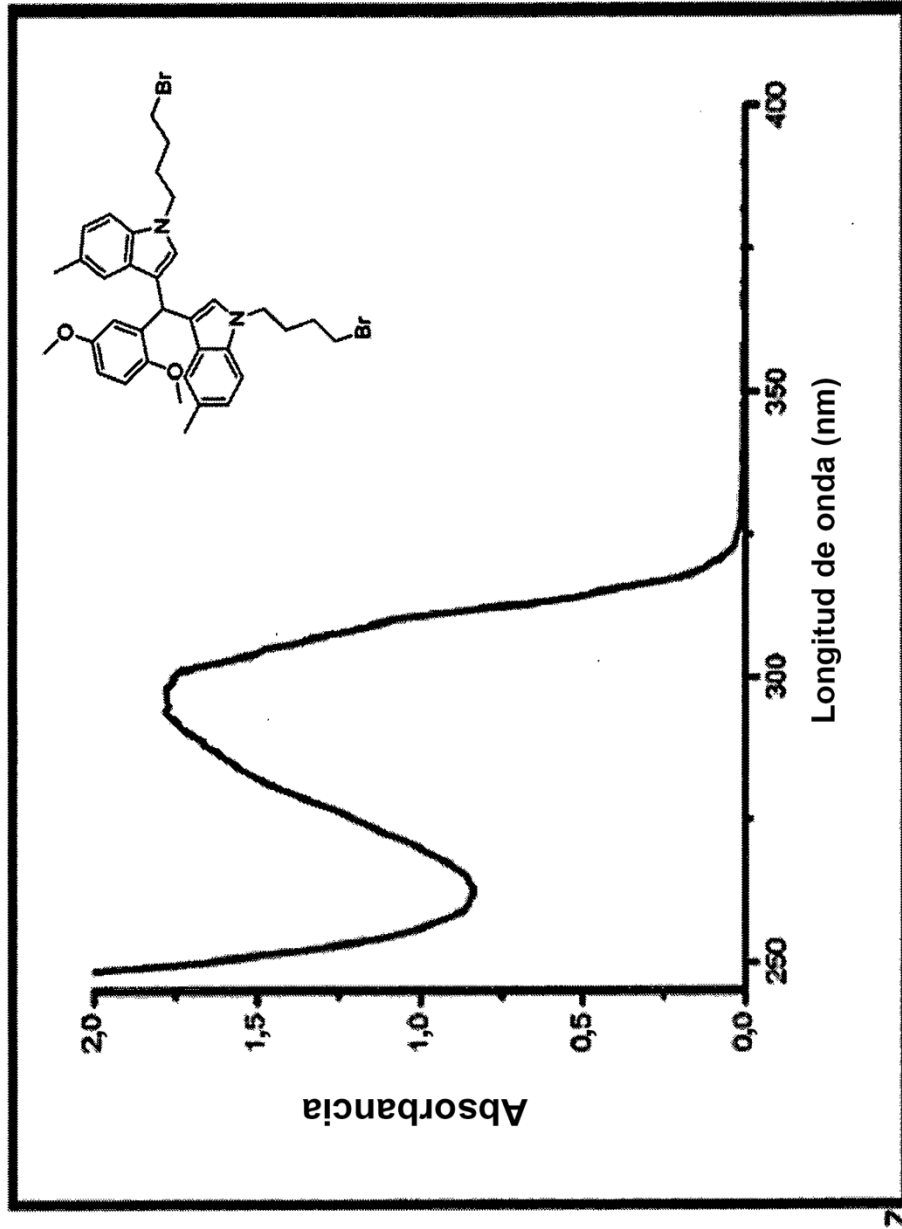
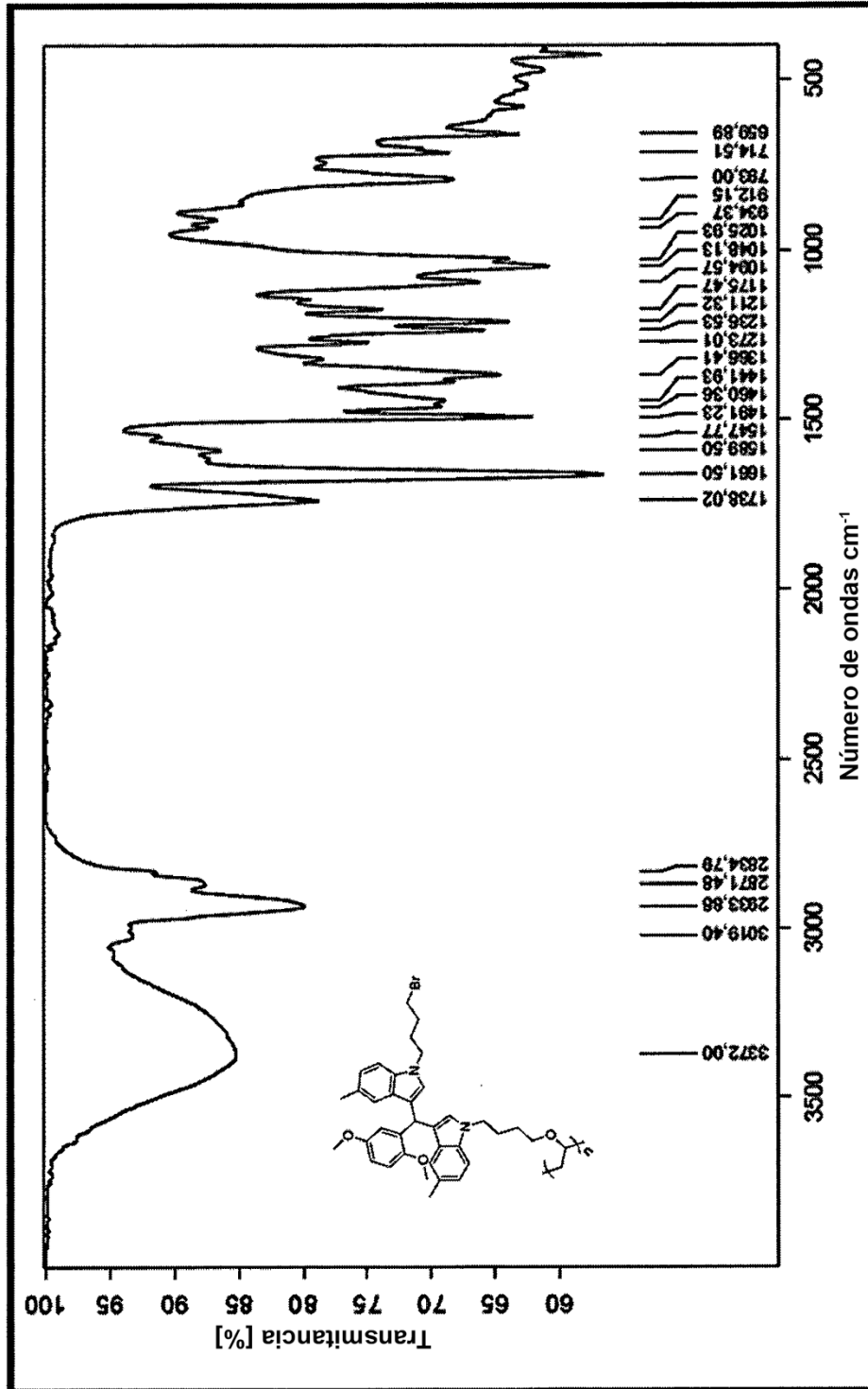


Figura 14



Espectro UV

Figura 15



Espectro FTIR (ATR)

Figura 16

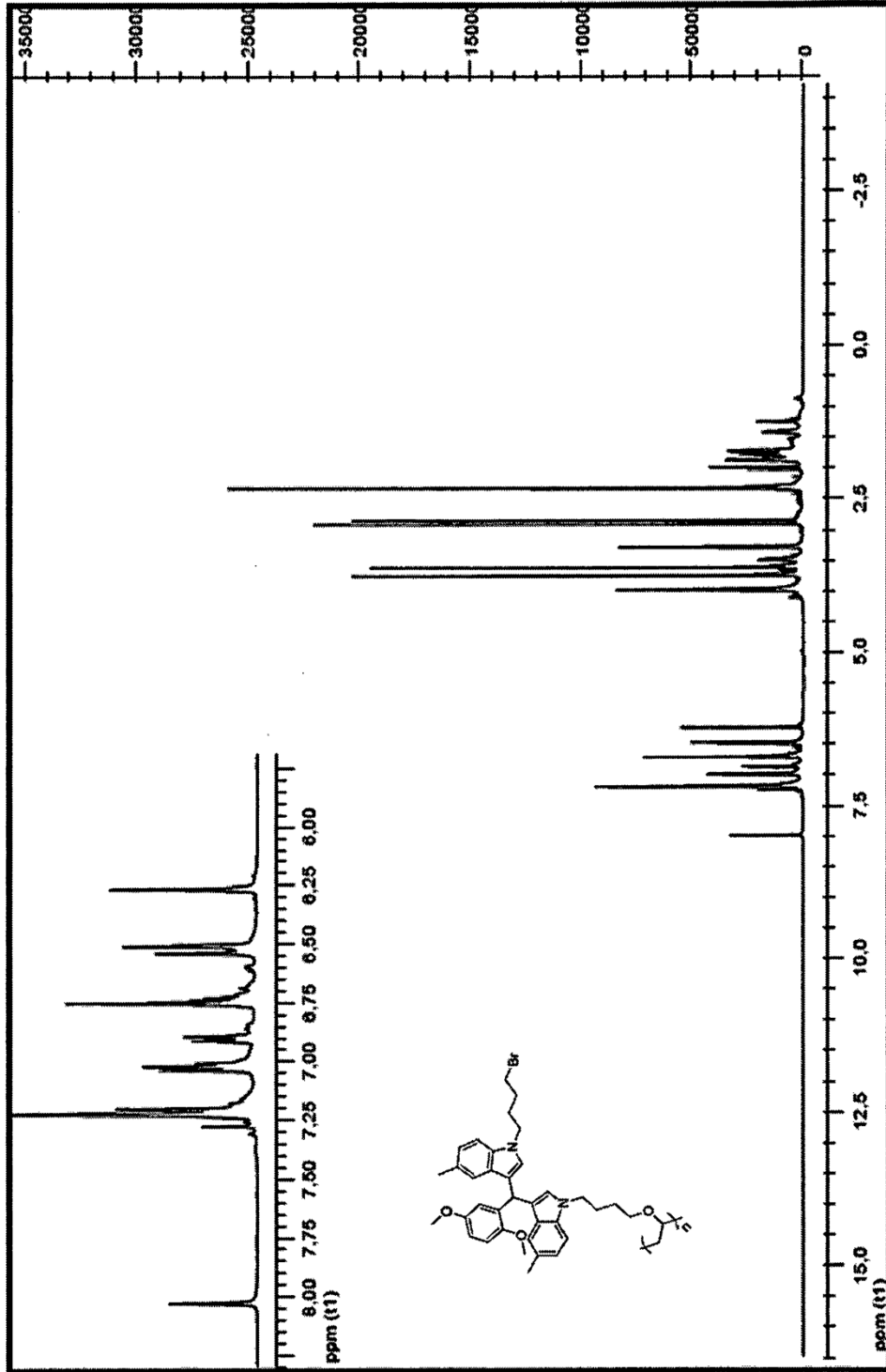
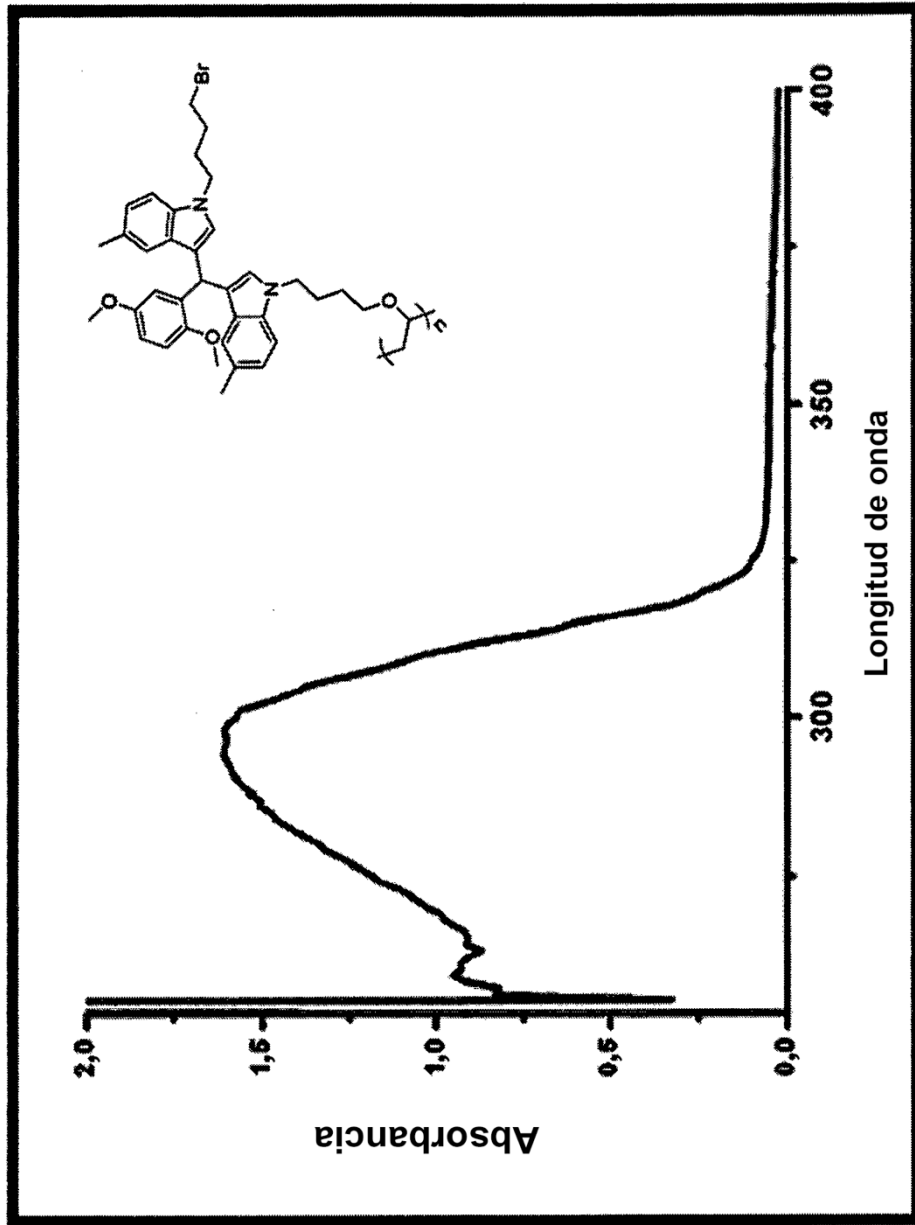
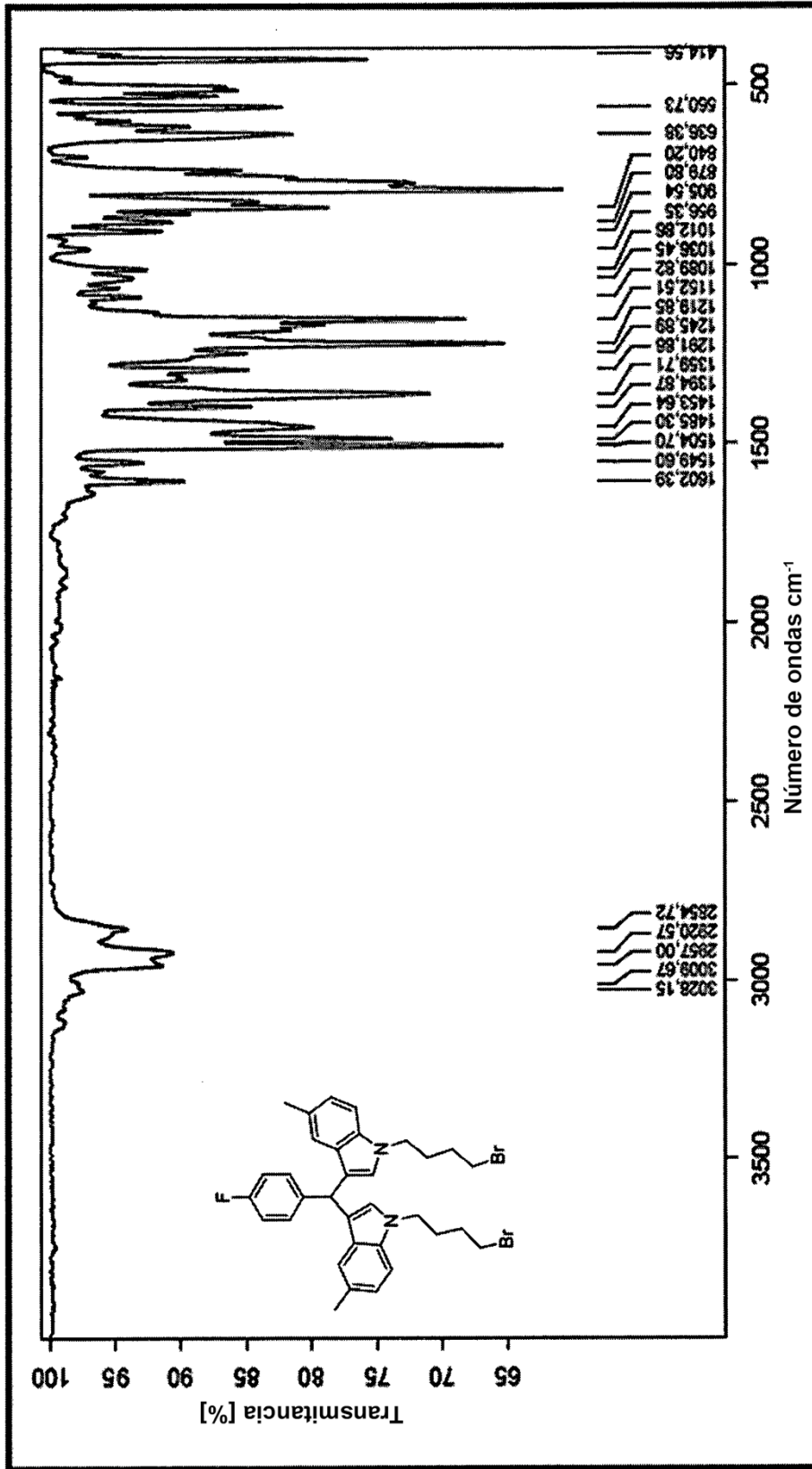


Figura 17



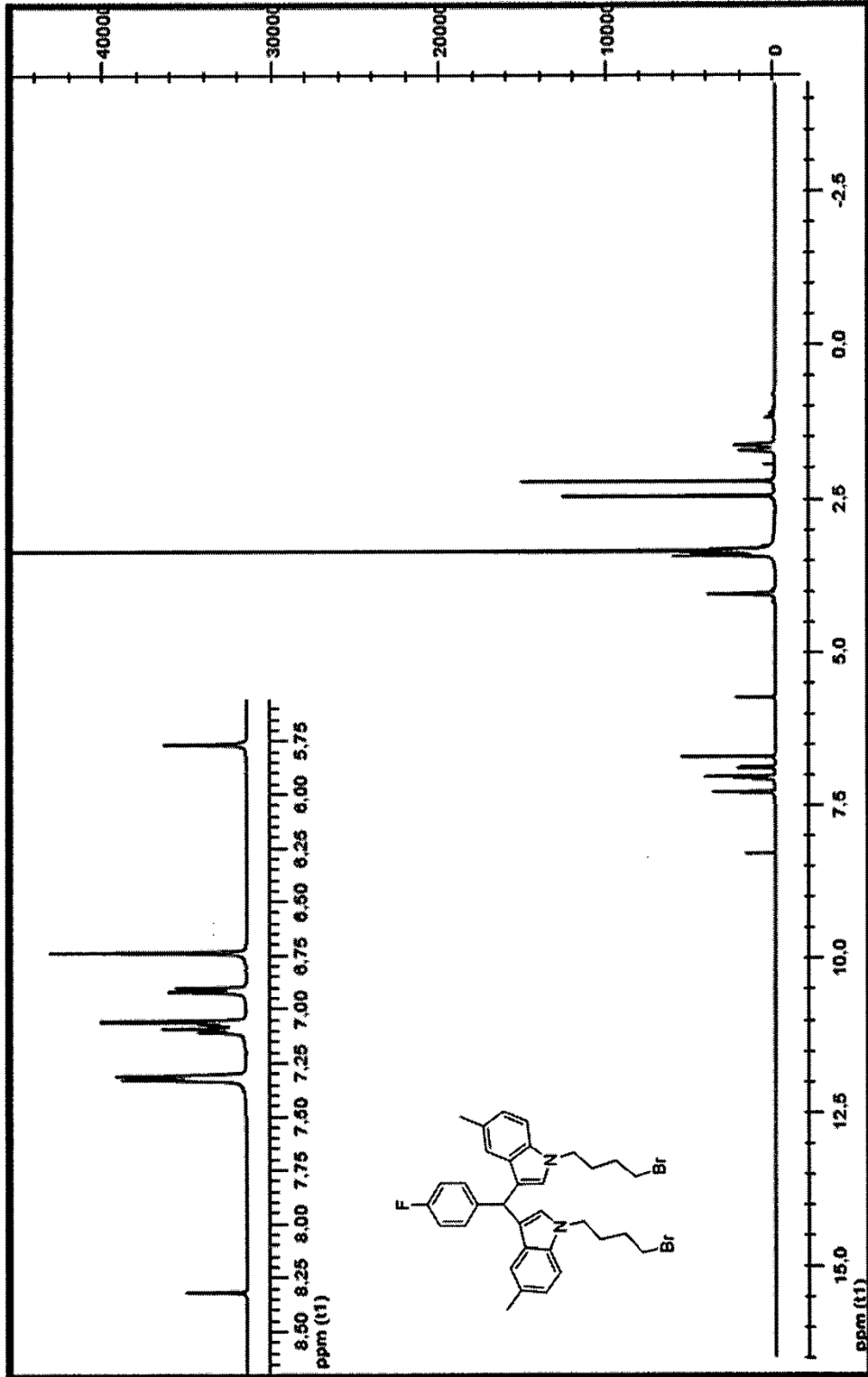
Espectro UV

Figura 18



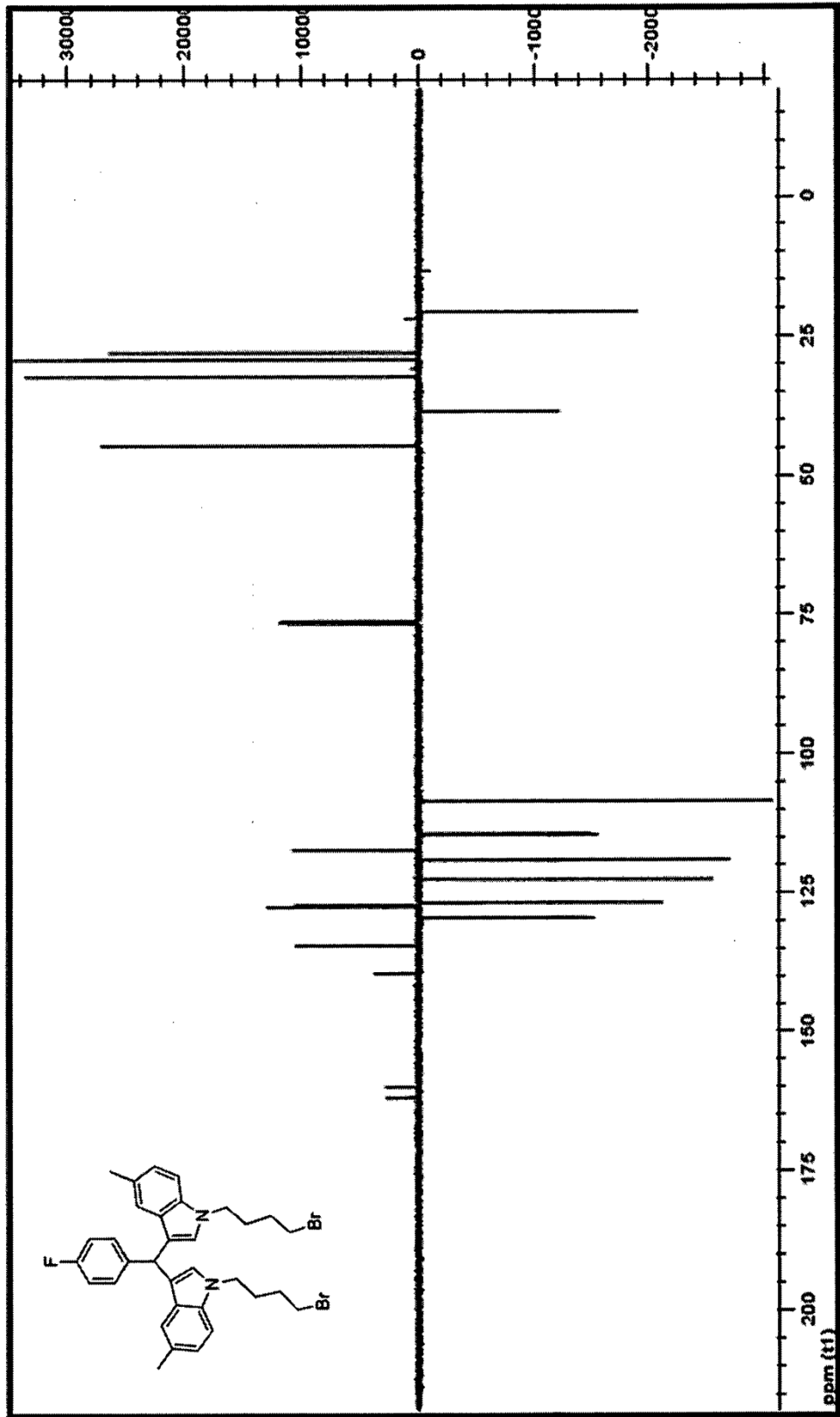
Espectro FTIR (ATR)

Figura 19



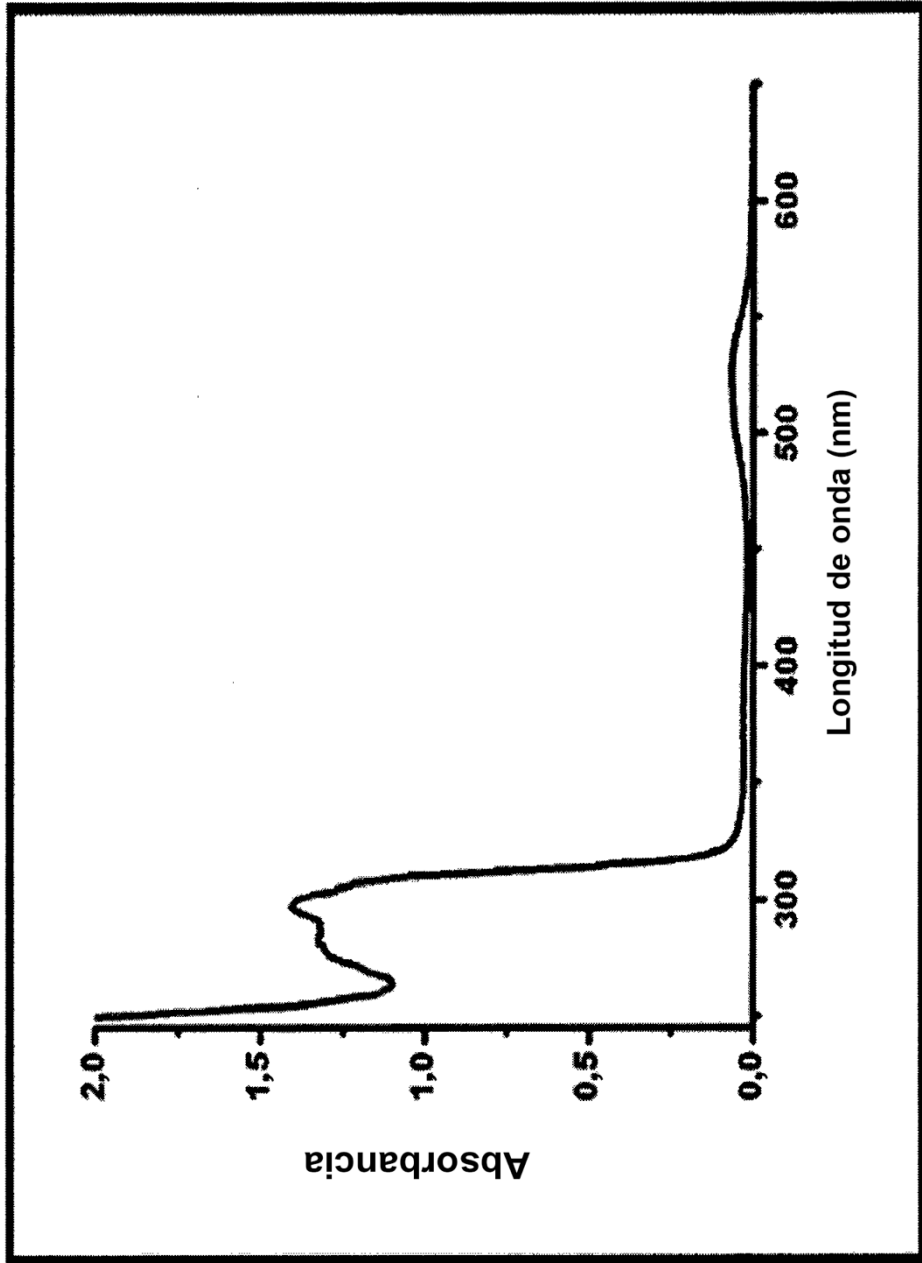
Espectro RMN ¹H

Figura 20



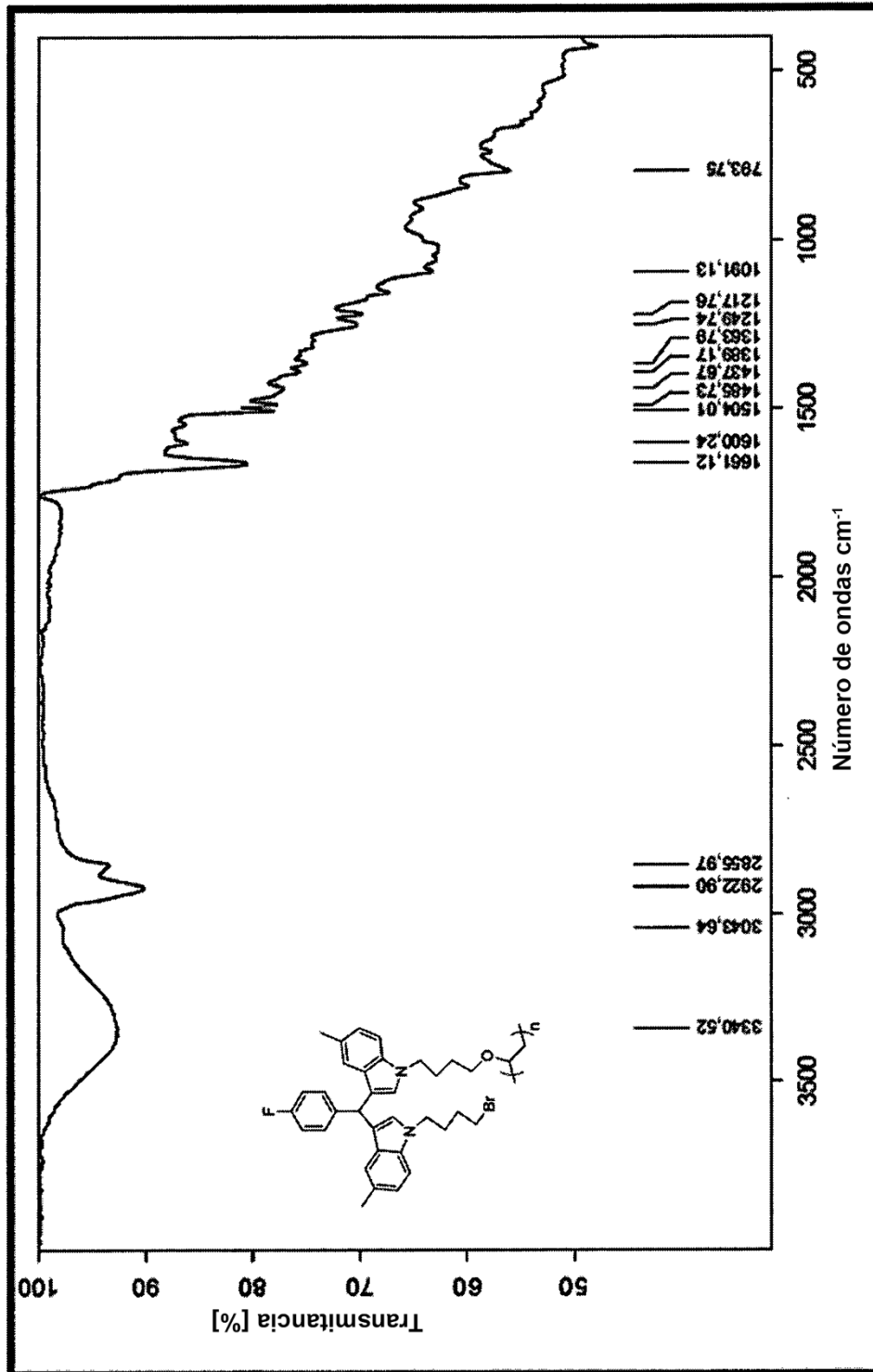
Espectro RMN ¹³C

Figura 21



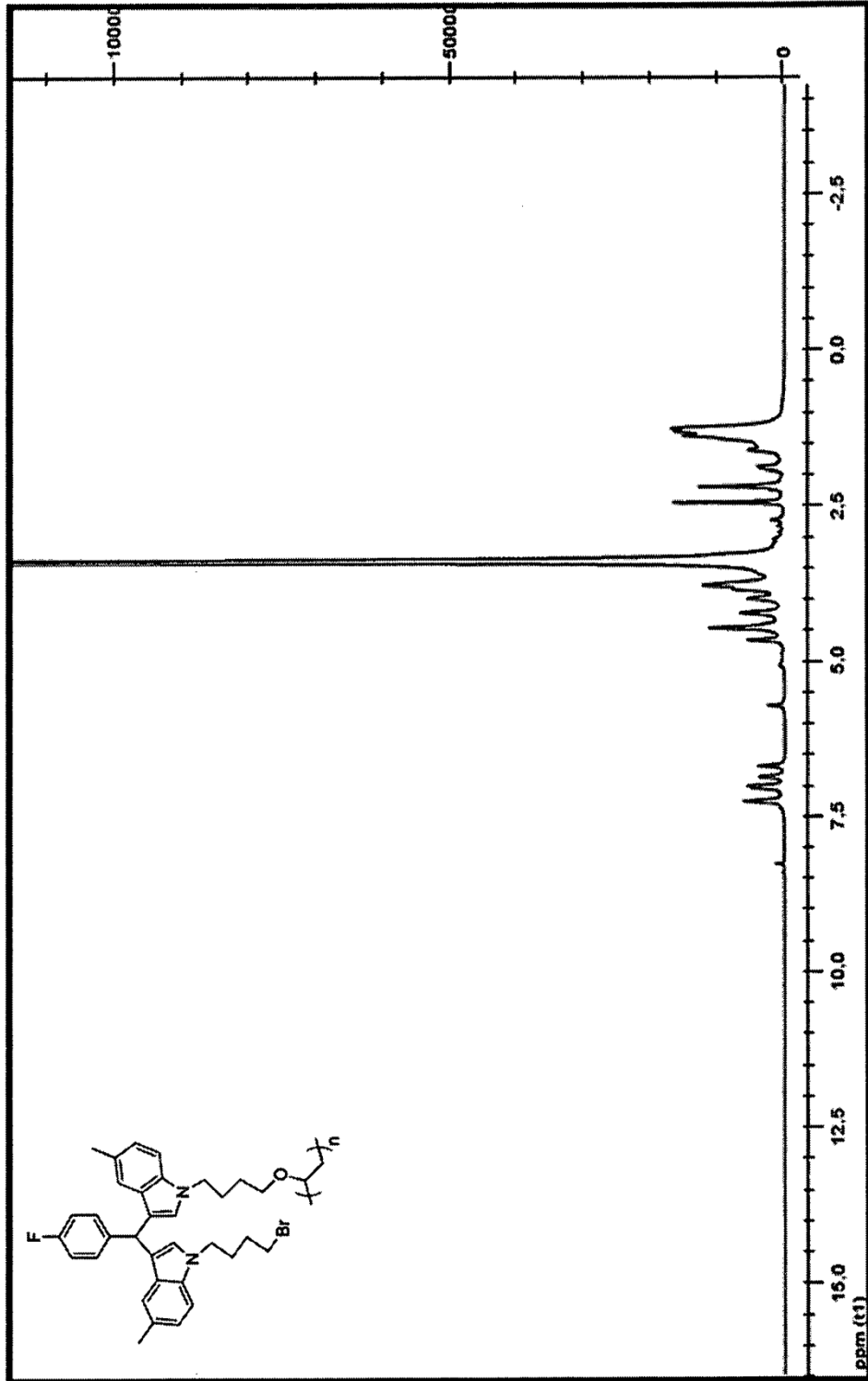
Espectro UV

Figura 22



Espectro FTIR (ATR)

Figura 23



Espectro RMN ¹H

Figura 24

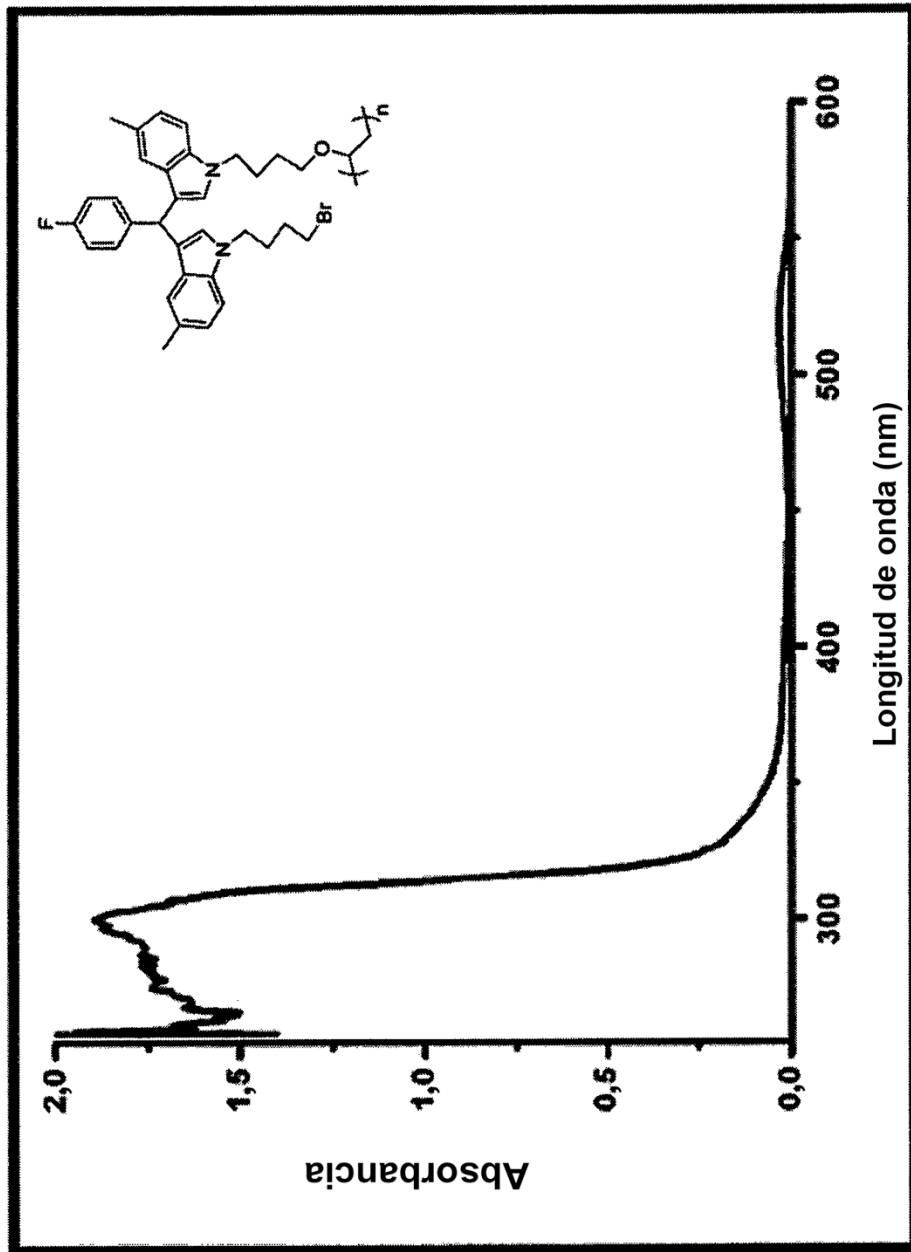


Figura 25

Número de muestra	TRANSMITANCIA UVA (315-400 nm) (%)	TRANSMITANCIA UVB (280-315 nm)	FACTOR DE PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA (FPU)	PROTECCIÓN CONTRA LA RADIACIÓN UVA (%)	PROTECCIÓN CONTRA LA RADIACIÓN UVB (%)
1	6,1	2,3	28,6	93,9	97,7
2	5,2	1,6	39,7	94,8	98,4
3	4,9	1,8	36,4	95,1	98,2
4	6,7	2,5	27,3	93,3	97,5
5	4,8	1,8	38,2	95,2	98,2
6	6,2	2,1	30,0	93,8	97,9
MEDIA	5,65	2,02	33,37	94,35	97,98
DESVIACIÓN TÍPICA	0,79	0,34	5,36	0,79	0,34

CALIFICACIÓN de VALOR DE PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA (según ASTM D 6603-Muestra no preparada): 27

Clasificación de la protección

Categoría de buena protección contra la radiación UV: valor de FPU entre 15 y 24

Categoría de muy buena protección contra la radiación UV: valor de FPU entre 25 y 39

Categoría de excelente protección contra la radiación UV: hasta un valor de FPU de 40 o mayor

Figura 26

SECO

Número de muestra	TRANSMITANCIA UVA (315-400 nm)	TRANSMITANCIA UVB (280-315 nm)	FACTOR DE PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA (FPU)	PROTECCIÓN CONTRA LA RADIACIÓN UVA (%)	PROTECCIÓN CONTRA LA RADIACIÓN UVB (%)
1	0,2	0,1	516,0	99,8	99,9
2	0,2	0,1	1929,3	99,8	99,9
3	0,2	0,1	1379,4	99,8	99,9
4	0,6	0,1	735,6	99,6	99,9
5	0,3	0,1	1868,5	99,7	99,9
6	0,3	0,1	1371,9	99,7	99,9
MEDIA:	0,30	0,10	1300,12	99,7	99,9
DESVIACIÓN TÍPICA:	0,15	0,00	576,87	0,15	0,00
* CALIFICACIÓN de VALOR DE PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA			+40		

Clasificación de la protección

Categoría de buena protección contra la radiación UV: valor de FPU entre 15 y 24

Categoría de muy buena protección contra la radiación UV: valor de FPU entre 25 y 39

Categoría de excelente protección contra la radiación UV: hasta un valor de FPU de 40 o mayor

Figura 27

SECO

Número de muestra	TRANSMITANCIA UVA (315-400 nm)	TRANSMITANCIA UVB (280-315 nm)	FACTOR DE PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA (FPU)	PROTECCIÓN CONTRA LA RADIACIÓN UVA (%)	PROTECCIÓN CONTRA LA RADIACIÓN UVB (%)
1	2,0	0,2	250,6	98,0	99,8
2	2,2	0,2	223,4	97,8	99,8
3	2,3	0,2	171,1	97,7	99,8
4	2,2	0,2	230,1	97,8	99,8
5	2,1	0,2	255,1	97,9	99,8
6	2,1	0,3	170,3	97,9	99,7
MEDIA:	2,15	0,22	216,77	97,85	99,78
DESVIACIÓN TÍPICA:	0,10	0,04	37,63	0,10	0,04
* CALIFICACIÓN de VALOR DE PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA			+40		

Clasificación de la protección

Categoría de buena protección contra la radiación UV: valor de FPU entre 15 y 24

Categoría de muy buena protección contra la radiación UV: valor de FPU entre 25 y 39

Categoría de excelente protección contra la radiación UV: hasta un valor de FPU de 40 o mayor

Figura 28

SECO

Número de muestra	TRANSMITANCIA UVA (315-400 nm)	TRANSMITANCIA UVB (280-315 nm)	FACTOR DE PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA (FPU)	PROTECCIÓN CONTRA LA RADIACIÓN UVA (%)	PROTECCIÓN CONTRA LA RADIACIÓN UVB (%)
1	3,2	0,3	166,7	96,8	99,7
2	3,0	0,4	157,2	97,0	99,6
3	3,1	0,4	153,2	96,9	99,6
4	2,9	0,4	140,2	97,1	99,6
5	3,5	0,4	128,6	96,5	99,6
6	3,6	0,4	130,8	96,4	99,6
MEDIA:	3,22	0,38	146,12	96,79	99,62
DESVIACIÓN TÍPICA:	0,28	0,04	15,32	0,29	0,04
* CALIFICACIÓN de VALOR DE PROTECCIÓN ULTRAVIOLETA	+40				

Clasificación de la protección

Categoría de buena protección contra la radiación UV: valor de FPU entre 15 y 24

Categoría de muy buena protección contra la radiación UV: valor de FPU entre 25 y 39

Categoría de excelente protección contra la radiación UV: hasta un valor de FPU de 40 o mayor