

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 949 010**

51 Int. Cl.:

C08G 77/26 (2006.01)

C08G 77/28 (2006.01)

C08G 77/30 (2006.01)

C08G 77/388 (2006.01)

C08G 77/392 (2006.01)

C08G 77/395 (2006.01)

C08K 5/1535 (2006.01)

A01N 33/02 (2006.01)

A01N 33/12 (2006.01)

A01N 55/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2019** **E 19177583 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2023** **EP 3744758**

54 Título: **Siloxanos funcionalizados con onio**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.09.2023

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstraße 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

GUTACKER, ANDREA;
KASTNER, CHRISTIAN;
KLEIN, JOHANN;
DIETRICH, ANNIKA y
MEJIA, ESTEBAN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 949 010 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

Siloxanos funcionalizados con onio

5 La presente invención se refiere a un siloxano funcionalizado con onio que contiene un esqueleto de siloxano que tiene por lo menos un grupo lateral funcionalizado con onio. El material de partida es un siloxano monomérico, oligomérico o polimérico, lineal o cíclico, en el cual por lo menos un grupo lateral funcionalizado, preferiblemente grupo lateral funcionalizado con halógeno o grupo lateral funcionalizado con pseudohalógeno, está enlazado al esqueleto de siloxano a través de un enlace sililo-heteroátomo, preferiblemente sililo-oxo (Si-O). Los siloxanos funcionalizados con onio de acuerdo con la presente invención muestran actividad antimicrobiana, por ejemplo contra hongos, levaduras y bacterias gram-positivas y gram-negativas. Adicionalmente, la presente invención está dirigida a un método para la preparación del siloxano funcionalizado con onio y su uso como un agente antimicrobiano.

10
15 Los siloxanos, más precisamente las siliconas, con grupos funcionalizado son ya conocidos en la literatura. La mayoría de documentos o patentes tratan sobre siliconas ramificadas que pueden contener solamente grupos siloxano o grupos funcionales conectados mediante enlaces sililo-carbono, o siliconas que tienen grupos alquilo o acilo, los cuales no tienen funcionalidad especial o son muy poco reactivos.

20 Existen sólo pocos reportes sobre compuestos que contienen grupos onio de los grupos 15° o 16° de la tabla periódica, que están enlazados a una silicona o esqueleto de siloxano. La mayoría de los reportes, incluyendo el documento WO 2018/005190 A1, tratan de sistemas de curado, en los cuales se mezclan las siliconas y compuestos que contienen onio, pero no están conectados de modo covalente. Las limitaciones inherentes a esta aproximación son la formación de mezclas no homogéneas y una degradación o pérdida incontrolable y muy rápida de los compuestos funcionalizados con onio.

25 Otras patentes tratan de copolímeros, que contienen unidades de siloxano y unidades funcionalizadas con onio en el mismo esqueleto o como grupos terminales. El documento de patente US 5747622 divulga un polímero que tiene átomos de silicio y unidades de sal de sulfonio en su cadena principal. La elevada estabilidad de estos materiales excluye la posibilidad de liberación o degradación controladas del grupo funcional, sin destruir la totalidad del esqueleto de polímero. El documento CN 107857862 A divulga agentes de fijación de color de poliuretano a base de agua, de tipo dicación, modificados con silicona, que poseen funcionalización con sulfonio y como grupos terminales. Esto limita las posibilidades de uso, así como el efecto de los grupos sulfonio.

30
35 El documento WO 2007/099042 A1 divulga el uso de ciertos compuestos de sal que comprenden derivados catiónicos de siloxano como fungicidas e inhibidores de biopelícula, para la correspondiente protección de productos y/o materiales.

40 El documento US 2018/280201 A1 divulga composiciones de recubrimiento antimicrobianas usadas para formar recubrimientos antimicrobianos residuales sobre vendajes médicos. La composición de recubrimiento antimicrobiano comprende una solución acuosa de por lo menos un organosilano de la fórmula $(R^1O)_3Si-R^2-Z$, en donde cada R^1 es independientemente H, alquilo, alquilo sustituido, arilo, o arilo sustituido, R^2 es un agente bivalente de enlace, y Z es un nucleófilo, un grupo saliente o un sustituyente de nitrógeno cuaternario.

45 El documento CN 105295050 A divulga sales de triaril sulfonio que contienen una cadena de silicio-oxígeno y su aplicación en resina de epoxi de fotocurado. Las sales de triaril sulfonio que contienen la cadena de silicio-oxígeno pueden ser aplicadas en un sistema de resina de silicona orgánica de fotocurado, como un iniciador fotosensible del sistema.

50 Los siloxanos que tienen grupos funcionales amonio mediante puente azufre han sido conocidos. En tal caso, como el grupo funcional no está enlazado al esqueleto de siloxano a través del enlace sililo-heteroátomo, no existe la posibilidad de liberación del grupo funcional antimicrobiano. Además, no hay control de los efectos de degradación, sin destruir la totalidad del esqueleto de polímero.

55 Por ello, es un objetivo de la presente invención suministrar un siloxano funcionalizado con onio y su método de preparación que supera por lo menos algunos de los obstáculos de los sistemas conocidos. Los siloxanos funcionalizados con onio de acuerdo con la presente invención contienen un esqueleto de siloxano que tiene por lo menos un grupo lateral funcionalizado con onio, el cual está conectado con el esqueleto de siloxano mediante un enlace sililo-heteroátomo, preferiblemente enlace sililo-oxo (Si-O), el cual puede ser hidrolizado de manera controlada. El material de partida es un siloxano monomérico, oligomérico o polimérico, lineal o cíclico, en el cual por lo menos un grupo lateral funcionalizado, preferiblemente grupo lateral funcionalizado con halógeno o grupo lateral funcionalizado con pseudohalógeno, está enlazado con el esqueleto de siloxano a través de un enlace sililo-heteroátomo, preferiblemente enlace sililo-oxo (Si-O). El material de partida mencionado anteriormente puede ser ionizado/transformado en derivado con un nucleófilo que contiene por lo menos un átomo seleccionado de los grupos 15° o 16° de la tabla periódica, tales como N, P, As, O, S y Se, preferiblemente en ausencia de un catalizador, para formar un catión onio.

65

Debido a la presencia de un enlace sililo-heteroátomo tal como un enlace sililo-oxo (Si-O), los grupos laterales funcionalizados con onio, que muestran actividad antimicrobiana, pueden ser liberados por hidrólisis. Además, mediante el control de los grupos laterales, también puede controlarse la solubilidad de la silicona en agua.

5 De acuerdo con el primer aspecto de la invención, se suministra un siloxano funcionalizado con onio que tiene la fórmula general (X) o (X-A), como se define en el presente documento.

La presente invención suministra también un método para la preparación de dicho siloxano funcionalizado con onio.

10 Todavía otro aspecto, la presente invención suministra el uso del siloxano funcionalizado con onio de acuerdo con la invención u obtenido por el método de acuerdo con la invención, como un agente antimicrobiano, preferiblemente contra levaduras, hongos, bacterias gram-positivas, o bacterias gram-negativas.

15 Como se usa en el presente documento, las formas singulares "un", "uno" y "el/la" incluyen referentes plurales, a menos que el contexto lo dicte claramente de otro modo.

20 Los términos "que comprende" y "comprende", como se usan en el presente documento, son sinónimos de "incluyendo", "incluye", "que contiene" o "contiene", y son incluyentes o de extremo abierto y no excluyen miembros, elementos o pasos del método adicionales no citados.

25 Cuando se expresan cantidades, concentraciones dimensiones y otros parámetros, en la forma de un intervalo, un intervalo preferido, un valor límite superior, un valor límite inferior o valores preferibles superior y límite, debería entenderse de cualesquiera intervalos obtenibles mediante combinación de cualquier límite superior o valor preferible con cualquier límite inferior o valor preferible, son también divulgados específicamente, independientemente de si los intervalos obtenidos están mencionados claramente en el contexto.

30 Las palabras "preferido" y "preferiblemente" son usadas frecuentemente en el presente documento para referirse a realizaciones de la divulgación, que pueden suministrar beneficios particulares bajo ciertas circunstancias. Sin embargo, la citación de una o más realizaciones preferibles o preferidas no implica que no sean útiles otras realizaciones y no se pretende excluir aquellas otras realizaciones del alcance de esta divulgación.

Como se usan en el presente documento, temperatura ambiente es 23 °C más o menos 2 °C.

35 Los pesos moleculares dados en el presente texto se refieren a promedio aritmético de peso molecular (Mn), a menos que se estipule de otro modo. Todos los datos de peso molecular se refieren a valores obtenidos mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) llevada a cabo usando un cromatógrafo HP1090 II con detector de DAD (HEWLETT PACKARD) a 40 °C. Como eluyente se usó tetrahidrofurano (THF). Se pasó el THF a través de tres columnas de gel PSS SDV para intervalos de peso molecular de 10², 10³ y 10⁴ g·mol⁻¹ con una tasa de flujo de 0.9 ml·min⁻¹. La calibración del dispositivo fue llevada a cabo usando estándares de poliestireno.

40 Como se usa en el presente documento, "polidispersidad" se refiere a una medida de la distribución de masa molecular en una muestra dada de polímero. La polidispersidad es calculada dividiendo el promedio ponderado de peso molecular (Mw) por el promedio aritmético de peso molecular (Mn).

45 Por conveniencia en la descripción del proceso de esta invención, la insaturación suministrada por el grupo terminal CH₂=CH-CH₂- es denominada como insaturación "alilo".

50 Como se usa en el presente documento, grupo "alquilo C₁-C₈" se refiere a un grupo monovalente que contiene 1 a 8 átomos de carbono, que es un radical de un alcano e incluye grupos orgánicos lineales y ramificados. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen, pero no están limitados a: metilo; etilo; propilo; isopropilo; n-butilo; isobutilo; sec-butilo; tert-butilo; n-pentilo; n-hexilo; n-heptilo; and, 2-etilhexilo. En la presente invención, tales grupos alquilo pueden ser no sustituidos o pueden estar sustituidos con uno o más sustituyentes como halo, nitro, ciano, amido, amino, sulfonilo, sulfínico, sulfanilo, sulfoxi, urea, tiourea, sulfamoilo, sulfamida e hidroxilo. Los derivados halogenados de los radicales hidrocarburo ejemplares listados anteriormente podrían, en particular, ser mencionados como ejemplos de grupos alquilo sustituidos adecuados. En general, sin embargo, debería notarse una preferencia por grupos alquilo no sustituidos que contienen de 1 a 6 átomos de carbono (alquilo C₁-C₆) por ejemplo, grupos alquilo no sustituidos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono (alquilo C₁-C₄).

60 Como se usa en el presente documento, el término grupo "alqueno C₂-C₈" se refiere a un grupo hidrocarburo alifático que contiene 2 a 8 átomos de carbono y por lo menos un enlace doble carbono-carbono, por ejemplo, etenilo, propenilo, butenilo, o pentenilo y sus isómeros estructurales tales como 1- o 2-propenilo, 1-, 2-, o 3-butenilo, etc. Los grupos alqueno puede ser lineales o ramificados y sustituidos o no sustituidos. Si están sustituidos, los sustituyentes son como se definió anteriormente para alquilo.

65 Como se usa en el presente documento, el término grupo "alquino C₂-C₈" se refiere a un grupo hidrocarburo alifático que contiene 2 a 8 átomos de carbono y por lo menos un enlace triple carbono-carbono, por ejemplo, etinilo (acetileno),

propinilo, butinilo, o pentinilo y sus isómeros estructurales, como se describió anteriormente. Los grupos alquililo pueden ser lineales o ramificados y sustituidos o no sustituidos.

5 Se entiende que el término "cicloalquilo C₃-C₁₀" indica un grupo hidrocarburo saturado, mono-, bi- o tricíclico que tiene de 3 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos cicloalquilo incluyen: ciclopropilo; ciclobutilo; ciclopentilo; ciclohexilo; cicloheptilo; ciclooctilo; adamantano; y, norbornano.

10 Como se usa en el presente documento, un grupo "arilo C₆-C₁₈" usado sólo o como parte de un fragmento más grande - como en "grupo aralquilo" - se refiere a sistemas de anillo opcionalmente sustituidos, monocíclicos, bicíclicos y tricíclicos, en los cuales el sistema de anillo monocíclico es aromático o por lo menos uno de los anillos en un sistema de anillo bicíclico o tricíclico es aromático. Los sistemas de anillo bicíclicos y tricíclicos incluyen anillos carbocíclicos benzofusionados de 2-3 miembros. Los grupos arilo ejemplares incluyen: fenilo; indenilo; naftalenilo, tetrahidronaftilo, tetrahidroindenilo; tetrahidroantraceno; y, antraceno. Y puede notarse una preferencia por grupos fenilo.

15 Como se usa en el presente documento, un grupo "aralquilo" se refiere a un grupo alquilo que está sustituido con un grupo arilo un ejemplo de un grupo aralquilo es bencilo.

20 Los términos grupo "alquileo C₁-C₆₀" y grupo "alquileo C₁-C₂₀" se refieren respectivamente a grupos divalentes de contienen de 1 a 60 o de 1 a 20 átomos de carbono, que son radicales de un alcano e incluyen grupos lineales, ramificados o cíclicos, cuyos grupos pueden ser sustituidos o no sustituidos y pueden opcionalmente estar interrumpidos por al menos un heteroátomo.

25 Como se usa en el presente documento, el término grupo "alquenileno" se refiere a un grupo hidrocarburo divalente alifático que tiene por lo menos un enlace doble carbono-carbono, que es un radical de un alqueno. Un grupo alquenileno puede ser lineal o ramificado y sustituido o no sustituido.

30 Como se usa en el presente documento, el término grupo "alquinileno" se refiere a un grupo hidrocarburo divalente alifático que tiene por lo menos un enlace triple carbono-carbono que es un radical de un alquino. Un grupo alquinileno puede también tener uno o más enlaces dobles carbono-carbono. Un grupo alquinileno puede ser lineal o ramificado y sustituido o no sustituido.

Como se usa en el presente documento, el término grupo "arileno" se refiere a un grupo divalente que es un radical de un grupo arilo. El grupo arileno adecuado incluye fenileno, furanileno, piperidileno, y naftileno.

35 Como se usa en el presente documento, el término grupo "aralquileo" se refiere a un grupo divalente que es un radical de un grupo aralquilo. Un aralquileo puede ser representado por la fórmula -R-Ar- donde R es un alquileo y Ar es un arileno, es decir, un alquileo está enlazado a un arileno. Los grupos aralquileo adecuados incluyen xilileno y toluenileno.

40 Donde se menciona, la expresión "contiene por lo menos un heteroátomo" indica que la cadena principal o la cadena lateral de un fragmento comprende por lo menos un átomo que difiere del átomo de carbono y de hidrógeno. Preferiblemente el término "heteroátomo" se refiere a nitrógeno, oxígeno, silicio, sulfuro, fósforo, halógenos tales como Cl, Br, F. En el contexto de la presente invención, pueden mencionarse oxígeno (O) y nitrógeno (N) como heteroátomos típicos.

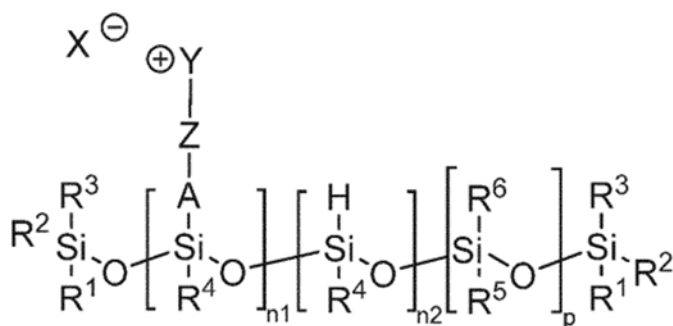
45 Como se usa en el presente documento, el término "fragmento de hidrocarburo" incluye fragmento de hidrocarburo saturado o insaturado.

50 Como se usa en el presente documento, el "compuesto heterocíclico" se refiere a un compuesto saturado o insaturado, monocíclico, bicíclico, policíclico o fusionado que contiene por lo menos un heteroátomo, preferiblemente O, S, N, y/o P, en la estructura del anillo.

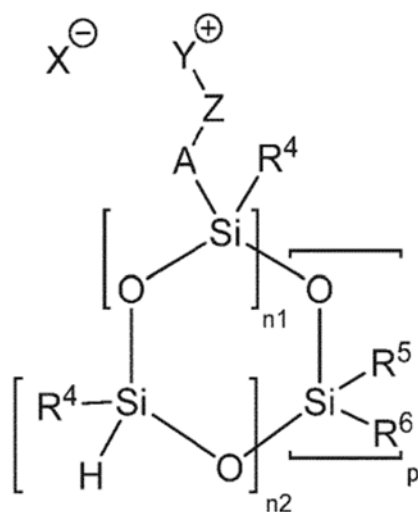
55 Como se usa en el presente documento, el término "halógeno" se refiere a flúor, cloro, bromo o yodo y de modo correspondiente el término "haluro" denota aniones cloruro, cloruro, bromuro o yoduro.

El término "pseudohalógeno" se refiere a grupos orgánicos o inorgánicos que cuando están en la forma de aniones exhiben propiedades químicas similares a las de los iones haluro. Los grupos pseudohalógeno incluyen, aunque no son exclusivos de, azido (N₃), tiociano (SCN) y ciano (CN).

60 Los siloxanos funcionalizados con onio de acuerdo con la presente invención tienen las fórmulas generales (X) o (X-A):



Fórmula (X)



Fórmula (X-A)

5 en donde:

R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ pueden ser iguales o diferentes y cada uno es seleccionado independientemente de entre un átomo de hidrógeno o un fragmento de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene 1 a 20 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo;

10 A es a heteroátomo, preferiblemente O o S, o un grupo que contiene heteroátomo, preferiblemente NR⁷ o PR⁷, donde R⁷ es seleccionado de entre un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₈, un grupo cicloalquilo C₃-C₁₀, un grupo arilo C₆-C₁₈ o un grupo aralquilo C₆-C₁₈, que puede contener por lo menos un heteroátomo;

Z es seleccionado de entre un fragmento de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene 2 a 60 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo;

15 Y es un grupo onio;

X es seleccionado de entre átomos de halógeno, pseudohalógenos, o aniones seleccionados de entre Tf₂N, BF₄ o PF₆;

en la Fórmula (X) n₁ es un número entero de 1 a 1000, n₂ es un número entero de 0 a 100, y p es un número entero de 0 a 1000; y

20 en la Fórmula (X-A) n₁ es un número entero de 1 a 100, n₂ es un número entero de 0 a 10, y p es un número entero de 0 a 100, en donde la suma p+n₁+n₂ es igual o mayor que 3.

En la Fórmula (X) y Fórmula (X-A), las diferentes subunidades n, n₁, n₂, y p de siloxano no están necesariamente presentes en el orden ilustrado en el presente documento. Las subunidades n, n₁, n₂, y p pueden estar distribuidas aleatoriamente en el esqueleto de siloxano, en toda combinación posible

En la Fórmula (X) y Fórmula (X-A), R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ pueden ser iguales o diferentes y cada uno es seleccionado independientemente de entre un átomo de hidrógeno o un fragmento de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene 1 a 20 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo, preferiblemente seleccionado de entre O, N, S, Si, P, Cl, Br o F.

En realizaciones preferidas, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son iguales o diferentes y cada uno es seleccionado independientemente de entre el grupo que consiste en un grupo alquilo C₁-C₁₂, más preferiblemente grupo alquilo C₁-C₈, un grupo alquenilo C₂-C₈, un grupo alquinilo C₂-C₈, un grupo cicloalquilo C₃-C₁₀, un grupo arilo C₆-C₁₈ y un grupo

aralquilo C₆-C₁₈, que puede contener por lo menos un heteroátomo, preferiblemente seleccionado de entre O, N, S, Si, P, Cl, Br o F.

5 En realizaciones más preferidas, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son iguales o diferentes y cada uno es seleccionado independientemente de entre un grupo alquilo C₁-C₈ que puede contener por lo menos un heteroátomo, preferiblemente seleccionado de entre O, N, S, Si, P, Cl, Br o F, en particular metilo, etilo, n-propilo, fluoropropilo, n-butilo, sec-butilo, o tert-butilo, o un grupo arilo C₆-C₁₈ que puede contener por lo menos un heteroátomo, preferiblemente seleccionado de entre O, N, S, Si, P, Cl, Br o F, en particular fenilo, toluilo o benzoilo. En realizaciones de máxima preferencia, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son iguales o diferentes y seleccionados independientemente de entre metilo o fenilo.

15 En la Fórmula (X) y Fórmula (X-A), A es seleccionado preferiblemente de entre O, S, NR⁷ o PR⁷, donde R⁷ es seleccionado de entre un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₈, un grupo cicloalquilo C₃-C₁₀, un grupo arilo C₆-C₁₈ o un grupo aralquilo C₆-C₁₈, que puede contener por lo menos un heteroátomo, preferiblemente seleccionado de entre O, N, S, P, Cl, Br o F. En realizaciones más preferidas, A es seleccionado de entre O o S, en particular O, que suministra un enlace sililo-oxo entre el esqueleto de siloxano y los grupos laterales funcionalizados con onio.

20 En la Fórmula (X) y la Fórmula (X-A), Z es seleccionado de entre un fragmento de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene 2 a 60 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 20 átomos de carbono, que puede contener por lo menos un heteroátomo, preferiblemente seleccionado de entre O, N, S, P, Si, Cl, Br o F.

25 En realizaciones preferidas, Z es seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo alqueno C₂-C₂₀, un grupo alqueno C₂-C₂₀, grupo alqueno C₂-C₂₀, un grupo arileno C₆-C₁₈ y un grupo aralqueno C₆-C₁₈, que puede contener por lo menos un heteroátomo, preferiblemente seleccionado de entre O, N, S, P, Si, Cl, Br o F.

30 En la Fórmula (X) y la Fórmula (X-A), Y es un grupo onio, que puede ser representado como ER^cR^d donde E es un átomo cargado positivamente, seleccionado de entre el grupo 16° de la tabla periódica, preferiblemente O, S o Se, o ER^cR^dR^e donde E es un átomo cargado positivamente seleccionado de entre el grupo 15° de la tabla periódica, preferiblemente N, P o As, en donde R^c, R^d y R^e pueden ser iguales o diferentes y cada uno es seleccionado independientemente de entre un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₈, un grupo cicloalquilo C₃-C₁₀, un grupo arilo C₆-C₁₈ o un grupo aralquilo C₆-C₁₈, que puede contener por lo menos un heteroátomo, preferiblemente O, N, S, Si, Cl, Br o F.

35 En la Fórmula (X) y la Fórmula (X-A), X es seleccionado de entre átomos de halógeno, preferiblemente seleccionado de entre Br, I o Cl, pseudohalógenos, preferiblemente ciano (CN), azido (N₃), cianato (OCN), isocianato (NCO), tiocianato (SCN), isotiocianato (NCS), o aniones seleccionados de entre Tf₂N, BF₄ o PF₆.

40 En realizaciones preferidas, X es seleccionado de entre átomos de halógeno, preferiblemente de entre Br, I o Cl, más preferiblemente Br o I, en particular Br.

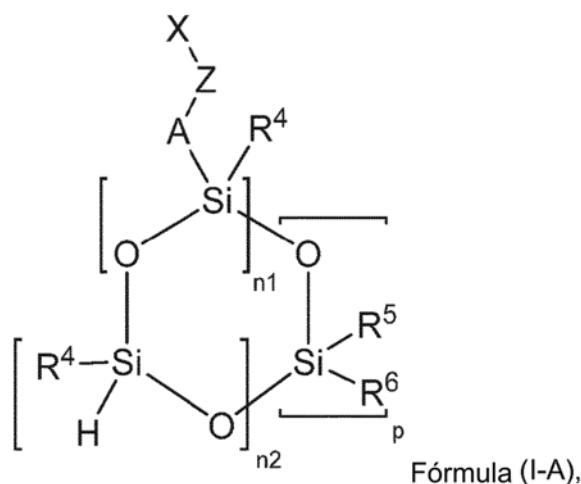
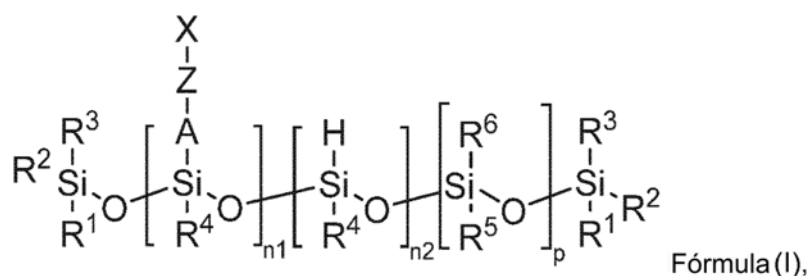
45 En algunas realizaciones, en la Fórmula (X), la suma n₁+n₂ es un número entero de 1 a 500, más preferiblemente de 1 a 100; y/o p es un número entero de 0 a 500, más preferiblemente de 0 a 100. en algunas realizaciones, el siloxano puede contener unidades diorganosiloxano, tales como unidades dimetilsiloxano o difenilsiloxano, en el esqueleto. La relación entre las unidades n y las unidades p puede ser variada.

En algunas realizaciones, en la Fórmula (X-A), n o la suma n₁+n₂ es un número entero de 1 a 50, más preferiblemente de 1 a 30; y/o p es un número entero de 0 a 50, más preferiblemente de 0 a 30, en donde la suma p+n₁+n₂ es igual a o mayor que 3.

50 En realizaciones preferidas, dicho siloxano funcionalizado con onio es un monómero, oligómero o polímero y tiene un promedio aritmético de peso molecular (Mn) de 100 a 50,000g/mol, preferiblemente 100 a 25,000 g/mol, más preferiblemente de 100 a 15,000 g/mol.

55 La presente invención suministra un método para la preparación del siloxano funcionalizado con onio, que tiene la fórmula general (X) o (X-A) como se define en la presente memoria, que comprende:

(i) suministro de un siloxano que tiene la fórmula general (I) o (I-A)



5

en donde R¹ a R⁶, A, Z, X, n₁, n₂, y p son los mismos definidos para la Fórmula (X) o (X-A) arriba; y

(ii) sustitución nucleofílica del X en el siloxano de la fórmula (I) o (I-A) por un nucleófilo que contiene por lo menos un átomo seleccionado de entre los grupos 15° o 16° de la tabla periódica, preferiblemente N, P, As, O, S o Se, preferiblemente en ausencia de un catalizador.

En ciertas realizaciones, el siloxano obtenido que tiene la fórmula general (I) o (I-A) tiene un promedio aritmético de peso molecular de 100 a 50,000 g/mol, preferiblemente de 100 a 25,000 g/mol, más preferiblemente 100 a 15,000 g/mol.

15

R¹ a R⁶, A, Z, X, n₁, n₂, y p en la Fórmula (I) y la Fórmula (I-A) son los mismos definidos para las Fórmulas generales (X) y (X-A).

Son nucleófilos adecuados las aminas, fosfinas, arsanos, éteres, alcoholes, tioles, sulfuros, moléculas que contienen selenio.

20

Las aminas ejemplares son: aminas primarias, tales como metilamina o etilamina, aminas secundarias, tales como dimetilamina o dietilamina, aminas terciarias, tales como trimetilamina o trietilamina, piridina, piperidina, pirroles, pirrolina, pirrolidina, imidazol, 1-metil-1H-imidazol, 1-butil-1H-imidazol, pirazol, pirimidina, triazol, triazina, indol, quinolina, purinas, tales como adenina, guanina, hipoxantina, xantina, teobromina, cafeína, ácido úrico o isoguanina, y porfirina; para esta invención se prefieren trimetilamina, trietilamina, piridina, 1-metil-1H-imidazol, y 1-butil-1H-imidazol.

25

Las fosfinas ejemplares son organofosfinas tales como metilfosfina, dimetilfosfina, trimetilfosfina, fenilfosfina, difenilfosfina, trifenilfosfina o fosfinas cíclicas, tales como fosfiranos, fosfirenos, fosfolanos, fosfoles y fosfinanos.

30

Los arsanos ejemplares son monoarsanos, diarsanos o triarsanos con diferentes cadenas alquilo o heterociclos, tales como arsolano y arsoles.

35

Los éteres ejemplares son óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, tetrahydrofurano, furano, tetrahidropirano, pirano, oxireno, oxetano, oxete, oxepano, oxepina, 1,4-dioxano, éteres corona, epichlorhidrina, óxido de 1,2-butileno, óxido de 1,2-pentileno, óxido de isopentileno, óxido de 1,2-hexileno, óxido de 1,2-heptileno, óxido de estireno, óxido de ciclohexeno, metilglicidil éter, etilglicidil éter, alilglicidil éter, fenilglicidil éter, monóxido de butadieno, monóxido de

isopreno, toluilglicidil éter, óxido de ciclohexeno, epóxido de ciclooctano, epóxido de ciclododecano, óxido de (+)-cis-limoneno, óxido de (+)-cis, trans-limoneno y óxido de (-)-cis, trans-limoneno.

5 Los alcoholes ejemplares son metanol, etanol, propano-1-ol, butano-1-ol, pentano-1-ol, hexano-1-ol, heptano-1-ol, octano-1-ol, nonano-1-ol, decano-1-ol, undecano-1-ol, dodecano-1-ol, tridecano-1-ol, tetradecano-1-ol, pentadecano-1-ol, hexadecano-1-ol, octadecano-1-ol, hexacosano-1-ol, triacontano-1-ol, propano-2-ol, butano-2-ol, 2-metilpropano-1-ol, 2-metilpropano-2-ol, pentano-2-ol, pentano-3-ol, 2-metilbutano-1-ol, 3-metilbutano-1-ol, 2-metilbutano-2-ol, 3-metilbutano-2-ol, 2,2-dimetilpropano-1-ol, etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, butano-2,3-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol, nonano-1,9-diol, decano-1,10-diol, propano-1,2,3-triol, ciclopentanol, ciclohexanol, prop-2-en-1-ol, but-2-en-1-ol, (hidroximetil)benceno, 1-feniletano-1-ol, 2-feniletano-1-ol, difenilmetanol, trifenilmetanol, fenol, ciclopentanol y ciclohexanol.

15 Los sulfuros ejemplares son: sulfatos y sulfitos; tioéteres, tales como dimetil sulfuro, metilo fenil sulfuro, dietil sulfuro, metil etil sulfuro o difenil sulfuro; tiofenos, tales como tiiranos o tiirenos, tietanos o tietes, ditietanos o ditietes, tetrahidrotiofeno o tiofeno, ditiolano, ditiatio, ditiano y tritiano.

20 Las moléculas ejemplares que contienen selenio son: selenoles (RSeH), tales como selenafenol; haluros de selenilo, tales como bromuro de fenilselenilo; selenoéteres (R-Se-R), tales como dimetilselenuro, etilmetilselenuro, dietilselenuro, metilpropilselenuro, metilbutilselenuro, butiletilselenuro o etilpropilselenuro; y seleniranos.

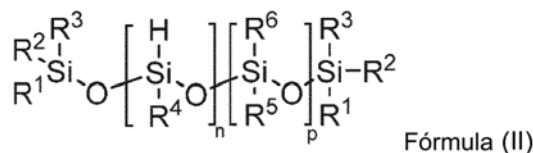
25 La reacción de ionización/formación de derivado puede tener lugar en condiciones de ausencia de solvente, así como solventes polares y no polares, tales como alcoholes, alcanos alifáticos o aromáticos, alquenos o alquinos, hidrocarburos alifáticos o aromáticos halogenados e hidrocarburos que contienen heteroátomos, tales como O, N, S, P, Cl, Br o F. Preferiblemente, la reacción tiene lugar en solventes tales como tolueno, THF, heptano, hexano, cloroformo, acetato de etilo, acetona o etanol. Cualquier solvente residual es retirado preferiblemente después de completarse la reacción.

30 La reacción puede ser llevada a cabo a una temperatura de reacción en el intervalo de 0 a 250 °C, preferiblemente de 50 a 130 °C, y/o a una presión de reacción de 0.001 a 50 bar, preferiblemente de 0.5 a 5 bar.

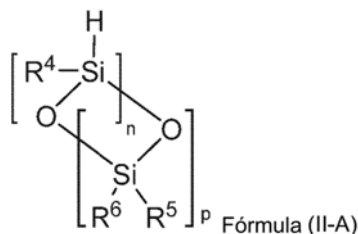
El siloxano que tiene la fórmula general (I) o (I-A) puede ser obtenido mediante métodos convencionales.

35 En realizaciones preferidas, el siloxano que tiene la fórmula general (I) o (I-A) usado en el paso (i) es obtenible mediante reacción de

a) por lo menos un siloxano que tiene la fórmula general (II) o (II-A), que comprende por lo menos un átomo de hidrógeno enlazado con un átomo de silicio



40



en donde:

45 R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ pueden ser iguales o diferentes y cada uno es seleccionado independientemente de entre un átomo de hidrógeno o un fragmento de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene 1 a 20 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo;

en la Fórmula (II) n es un número entero de 1 a 1000 y p es un número entero de 0 a 1000; y

50 en la Fórmula (II-A) n es un número entero de 1 a 100 y p es un número entero de 0 a 100, en donde la suma p+n es igual o mayor que 3;

b) por lo menos un compuesto heterocíclico; y

c) por lo menos un compuesto que tiene la fórmula general (III)



en donde:

- 5 X es seleccionado de entre átomo de halógeno, pseudohalógenos, Tf_2N , BF_4 o PF_6 ; y R^a es seleccionado de entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno o un fragmento de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene 1 a 20 átomos de carbono, que puede contener por lo menos un heteroátomo, en donde la reacción es catalizada por al menos un catalizador de platino.
- 10 La síntesis descrita anteriormente del siloxano que tiene la fórmula general (I) y (I-A) es divulgada en detalle en la solicitud de patente EP no. 18209736.0. El procedimiento consiste en hacer reaccionar un siloxano que contiene unidades de hidrosiloxano y una molécula heterocíclica, en presencia de un catalizador de platino. El uso de un catalizador de platino conduce a una elaboración más fácil y mejor remoción del catalizador del producto final. La reacción catalizada por platino sigue una cinética de orden cero en el sustrato, de modo que existe una velocidad de reacción constante durante la totalidad del tiempo de reacción. Por ello, es posible un control completo de la conversión y de la masa molecular deseada, con bajas polidispersidades.
- 15 El catalizador de platino puede ser seleccionado de entre el grupo que consiste en ácidos cloroplatínicos, preferiblemente ácido hexacloroplatínico; ácidos cloroplatínicos modificados con alcohol; complejos de olefina de ácido cloroplatínico; complejos de ácido cloroplatínico y diviniltetrametildisiloxano; partículas finas de platino adsorbidas sobre soportes de carbono; platino soportado sobre vehículos de óxido metálico, preferiblemente $Pt(Al_2O_3)$; negro de platino; acetilacetato de platino; haluros platinosos, preferiblemente $PtCl_2$, $PtCl_4$, $Pt(CN)_2$; complejos de haluros platinosos con compuestos insaturados, preferiblemente etileno, propileno, y organovinilsiloxanos; estireno hexametildiplatino; complejos de platino y diviniltetrametildisiloxano; el producto de reacción de ácido cloroplatínico y un compuesto de organosilicio que contiene grupo alifático insaturado; y un complejo neutralizado de cloruro platinoso y diviniltetrametildisiloxano.
- 20 En realizaciones preferidas, el catalizador de platino es ácido hexacloroplatínico, denominado usualmente como catalizador de Speier, que es descrito en los documentos de patente Nos. US 2,823,218 y 3,923,705, o catalizador de Karstedt, que es descrito de documentos de patente Nos. US 3,715,334 y 3,814,730. El catalizador de Karstedt es un complejo de platino y diviniltetrametildisiloxano que contiene típicamente, aproximadamente 1 % en peso de platino en un solvente tal como tolueno.
- 30 En realizaciones preferidas, el catalizador de platino está presente en una cantidad de 0.0001 % molar a 10 % molar, más preferiblemente 0.001 % molar a 0.1 % molar de platino, sobre la base de la cantidad molar de hidrógeno enlazado al silicio en el siloxano.
- 35 En la Fórmula (I), (I-A), (II), o (II-A), las diferentes subunidades n, n1, n2, y p de siloxano no están necesariamente presentes en el orden ilustrado en el presente documento. Las subunidades n, n1, n2, y p pueden estar distribuidas aleatoriamente en el esqueleto de siloxano en toda combinación posible.
- 40 En las Fórmulas (I), (I-A), (II), o (II-A), R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 pueden ser iguales o diferentes y cada uno es seleccionado independientemente de entre un átomo de hidrógeno o un fragmento de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene 1 a 20 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo, preferiblemente seleccionado de entre O, N, S, Si, P, Cl, Br o F.
- 45 En realizaciones preferidas, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 and R^6 son iguales o diferentes y cada uno es seleccionado independientemente de entre el grupo que consiste en un grupo alquilo C_1-C_{12} , más preferiblemente grupo alquilo C_1-C_8 , un grupo alquenilo C_2-C_8 , un grupo alquinilo C_2-C_8 un grupo cicloalquilo C_3-C_{10} , un grupo arilo C_6-C_{18} y un grupo aralquilo C_6-C_{18} , que puede contener por lo menos un heteroátomo, preferiblemente seleccionado de entre O, N, S, Si, P, Cl, Br o F.
- 50 En realizaciones más preferidas, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son iguales o diferentes y cada uno es seleccionado independientemente de entre un grupo alquilo C_1-C_8 que puede contener por lo menos un heteroátomo, preferiblemente seleccionado de entre O, N, S, Si, P, Cl, Br o F, en particular metilo, etilo, n-propilo, fluoropropilo, n-butilo, sec-butilo, o tert-butilo, o un grupo arilo C_6-C_{18} que puede contener por lo menos un heteroátomo, preferiblemente seleccionado de entre O, N, S, Si, P, Cl, Br o F, en particular fenilo, toluilo o benzoilo. En realizaciones de máxima preferencia, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son iguales o diferentes y seleccionados independientemente de entre metilo o fenilo.
- 55 En la Fórmula (I) o (I-A), A es preferiblemente seleccionado de entre O, S, NR^7 o PR^7 , donde R^7 es seleccionado de entre un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_8 , un grupo cicloalquilo C_3-C_{10} , un grupo arilo C_6-C_{18} o un grupo aralquilo C_6-C_{18} , que puede contener por lo menos un heteroátomo, preferiblemente seleccionado de entre O, N, S, P, Cl, Br o F. en realizaciones más preferidas, A es seleccionado de entre O o S, en particular O.
- 60

En la Fórmula (I) o (I-A), Z es seleccionado de entre un fragmento de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene 2 a 60 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 20 átomos de carbono, que puede contener por lo menos un heteroátomo, preferiblemente seleccionado de entre O, N, S, P, Si, Cl, Br o F.

5 En realizaciones preferidas, Z es seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo alquileo C_2-C_{20} , un grupo alquenileno C_2-C_{20} , grupo alquinileno C_2-C_{20} , un grupo arileno C_6-C_{18} y un grupo aralquileo C_6-C_{18} , que puede contener por lo menos un heteroátomo, preferiblemente seleccionado de entre O, N, S, P, Si, Cl, Br o F.

10 Los compuestos heterocíclicos ejemplares (componente b) son: óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, oxetano, oxeteno, tetrahidropirano, oxepano, 1,4-dioxano, éteres corona, epichlorhidrina, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de 1,2-pentileno, óxido de isopentileno, óxido de 1,2-hexileno, óxido de 1,2-heptileno, óxido de estireno, óxido de ciclohexeno, metilglicidil éter, etilglicidil éter, alilglicidil éter, fenilglicidil éter, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, toluilglicidil éter, óxido de ciclohexeno, epóxido de ciclooctano, epóxido de ciclododecano, óxido de (+)-cis-limoneno, óxidos de (+)-cis, trans-limoneno y óxido de (-)-cis, trans-limoneno, lactonas, tales como β -propiolactonas, γ -butirolactonas, D-glucono- δ -lactonas o ϵ -caprolactonas, dilactonas, lactamas, lactidas y tiolactonas, tiolano, otros anillos heterocíclicos tales como piperidina, pirrolina o pirrolidina, aziridina, azirina, oxireno, tiirano (episulfuros), tiireno, fosfirano, fosfireno, azetidina, azete, tietano y tiete.

20 En realizaciones preferidas, los compuestos heterocíclicos contienen O.

Para esta invención son particularmente preferidos óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de estireno, óxido de ciclohexeno, tetrahidrofurano, tetrahidropirano, oxepano, 1,4-dioxano, ϵ -caprolactonas, y éteres corona.

25 En la Fórmula (III), X es seleccionado de entre átomos de halógeno, pseudohalógenos, Tf_2N , BF_4 o PF_6 y R^a es seleccionado de entre un átomo de hidrógeno o un fragmento de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene 1 a 20 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo, preferiblemente seleccionado de entre O, N, S, Si, Cl, Br o F.

30 En realizaciones preferidas, X es seleccionado de entre Br, I o Cl, más preferiblemente Br o I, en particular Br.

35 En realizaciones preferidas, R^a es seleccionado de entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que C_1-C_{12} , más preferiblemente grupo alquilo C_1-C_8 , un grupo alquenilo C_2-C_8 , un grupo alquinilo C_2-C_8 , un grupo cicloalquilo C_3-C_{10} , un grupo arilo C_6-C_{18} y un grupo aralquilo C_6-C_{18} , que puede contener por lo menos un heteroátomo, preferiblemente seleccionado de entre O, N, S, Si, Cl, Br o F.

40 En realizaciones más preferidas, R^a es un grupo alquenilo C_2-C_8 , más preferiblemente seleccionado de entre etenilo, propenilo, butenilo, o pentenilo y sus isómeros estructurales tales como 1- o 2-propenilo, 1-, 2-, o 3-butenilo.

45 En la Fórmula (II) o (II-A), n es la suma n_1+n_2 de la fórmula (I) o (I-A).

En algunas realizaciones, en las Fórmulas (I) y (II), n o la suma n_1+n_2 es un número entero de 1 a 500, más preferiblemente de 1 a 100; y/o p es un número entero de 0 a 500, más preferiblemente de 0 a 100. En algunas realizaciones, el siloxano puede contener en el esqueleto unidades de diorganosiloxano, tales como unidades de dimetilsiloxano o difenilsiloxano. La relación entre unidades n y unidades p puede ser variada.

50 En algunas realizaciones, en las Fórmulas (I-A) y (II-A), n o la suma n_1+n_2 es un número entero de 1 a 50, más preferiblemente de 1 a 30; y/o p es un número entero de 0 a 50, más preferiblemente de 0 a 30, en donde la suma $p+n$ o la suma $p+n_1+n_2$ es igual a un mayor que 3.

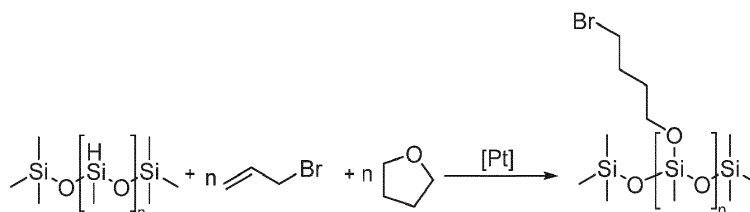
55 El siloxano funcionalizado con onio de acuerdo con la invención o el siloxano funcionalizado con onio obtenido por el método de acuerdo con la invención, pueden ser usados como un agente antimicrobiano, preferiblemente contra mohos (como *Aspergillus*), levaduras, hongos (como *Exophiala*, también denominados "levaduras negras"), bacterias gram-positivas (como *Staphylococcus*) o bacterias gram-negativas.

60 En los siguientes ejemplos se describen diferentes rasgos y realizaciones de la divulgación, de los cuales se pretende que sean representativos y no limitantes. Los siguientes ejemplos sirven para explicar la invención, pero la invención no está limitada a ellos.

Ejemplos

Preparación de las muestras

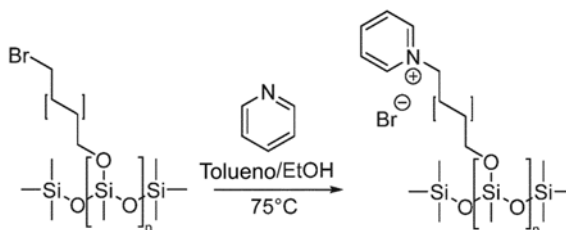
65 Ejemplo 1: preparación de 3-(4-bromobutoxi)metilsiloxano



5 Se desgasificó bajo alto vacío (1^{-3} mbar) un matraz de fondo redondo de 250 ml de tres cuellos y se purgó con argón. Después, se añadieron al matraz de 200 μ l de Karstedt (2 % de Pt en el catalizador, 0.1 % mol en la mezcla) y tolueno (50 ml, secado sobre tamices moleculares), bajo atmósfera de argón y se agitó a temperatura ambiente (20 °C) por un par de minutos. Después se añadieron al sistema tetrahidrofurano (18.5 ml, secado sobre tamices moleculares) y bromuro de alilo (19.8 ml, 97 %). Se añadió gota a gota polihidridometilsiloxano (14.9 ml, Mn 1900 g/mol). Se agitó la mezcla y se la sometió a reflujo a 100 °C interior, bajo atmósfera inerte (Ar) hasta que se logró la completa conversión de los grupos SiH (se hizo seguimiento a la reacción mediante $^1\text{H-RMN}$). Se retiró el color de la mezcla (cuando fuese necesario), mediante adición de carbón activado y un exceso de pentano y se agitó durante 16 h a temperatura ambiente. Se filtró el producto curado a través de celite, y se evaporaron bajo vacío los solventes y compuestos volátiles. El producto obtenido (rendimiento 80-90 %) era un líquido incoloro, viscoso, transparente. El peso molecular y la estructura de producto fueron confirmados mediante GPC ($M_n = 4882$ g/mol, PDI 2.190) y espectroscopía RMN.

15

Ejemplo 2: Preparación de bromuro de (3-(4(polimetilsiloxano)butoxi) piridinio



20

Se desgasificó bajo alto vacío un matraz de fondo redondo de 25 ml de dos cuellos (1^{-3} mbar) y se purgó con argón. Se añadieron etanol (5 ml, secado sobre tamices moleculares) y tolueno (5 ml, secado sobre tamices moleculares). El producto intermedio halosilado obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 es añadido al matraz, bajo atmósfera de argón y es agitado a temperatura ambiente (20 °C) durante un par de minutos. Después, se añadió al sistema piridina (1.85 ml, 99 %). Se agitó la mezcla (temperatura del baño de aceite: 75 °C) bajo atmósfera inerte (Ar) hasta que se logró la cuaternización completa (se hizo seguimiento a la reacción mediante $^1\text{H-RMN}$). Se evaporaron bajo vacío los solventes y compuestos volátiles. El producto obtenido (rendimiento 95-100 %) era un líquido ligeramente amarillo a amarillo, transparente a lechoso, altamente viscoso, pegajoso. El peso molecular y la estructura del producto fueron confirmados mediante espectroscopía RMN.

25

30

Ejemplo 3: Preparación de bromuro de (3-(4(polimetilsiloxano)pentoxi) piridinio

El procedimiento es el mismo mostrado en el Ejemplo 2. El producto intermedio halosilado tiene un grupo lateral 4-bromopentoxi.

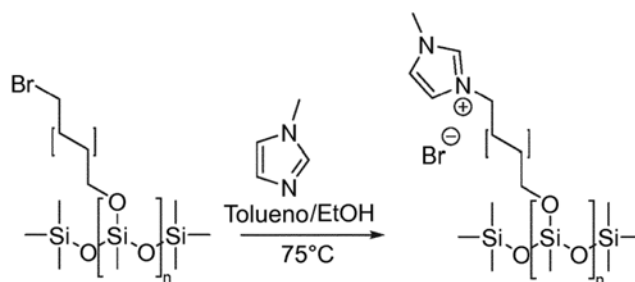
35

Ejemplo 4: Preparación de bromuro de (3-(4(polimetilsiloxano)hexiloxi) piridinio

El procedimiento es el mismo mostrado en el Ejemplo 2. El producto intermedio halosilado tiene un grupo lateral 4-bromohexiloxi.

40

Ejemplo 5: Preparación de bromuro de (3-(4(polimetilsiloxano)butoxi) 1-metil-1H-imidazol-3-io



Se desgasificó bajo alto vacío un matraz de fondo redondo de 25 ml de dos cuellos (1-3 mbar) y se purgó con argón. Se añadieron etanol (5ml, secado sobre tamices moleculares) y tolueno (5 ml, secado sobre tamices moleculares). El producto intermedio halosilado obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 es añadido al matraz, bajo atmósfera de argón y es agitado a temperatura ambiente (20 °C) durante un par de minutos. Después se añadió al sistema 1-metil-1H-imidazole (1.85 ml, 99 %). Se agitó la mezcla (temperatura del baño de aceite: 75 °C) bajo atmósfera inerte (Ar) hasta que se logró la cuaternización completa (se hizo seguimiento a la reacción mediante ¹H-RMN). Se evaporaron bajo vacío los solventes y compuestos volátiles. El producto obtenido (rendimiento 95-100 %) era un líquido amarillo a naranja, transparente a lechoso, altamente viscoso, pegajoso. El peso molecular y la estructura del producto fueron confirmados mediante espectroscopía RMN.

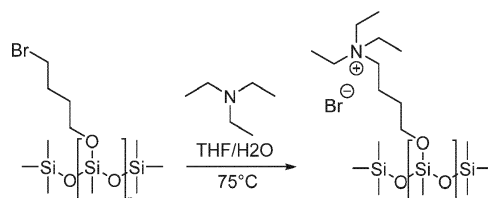
Ejemplo 6: Preparación de bromuro de (3-(4(polimetilsiloxano)pentoxi) 1-metil-1H-imidazol-3-io

El procedimiento es el mismo mostrado en el Ejemplo 5. El producto intermedio halosilado tiene un grupo lateral 4-bromopentoxi.

Ejemplo 7: Preparación de bromuro de (3-(4(polimetilsiloxano)hexiloxi) 1-metil-1H-imidazol-3-io

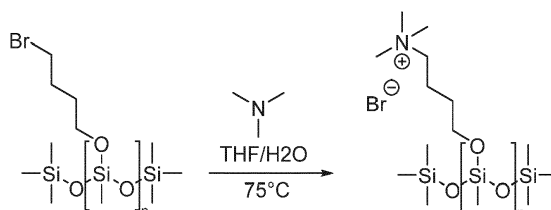
El procedimiento es el mismo mostrado en el Ejemplo 5. El producto intermedio halosilado tiene un grupo lateral 4-bromohexiloxi.

Ejemplo 8: Preparación de bromuro de (3-(4(polimetilsiloxano)butoxi) trietilamonio



Se desgasificó bajo alto vacío un matraz de fondo redondo de 25 ml de dos cuellos (1-3 mbar) y se purgó con argón. Se añaden etanol (5 ml, secado sobre tamices moleculares) y tolueno (5 ml, secado sobre tamices moleculares). El producto intermedio halosilado obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 es añadido al matraz, bajo atmósfera de argón y es agitado a temperatura ambiente (20 °C) durante un par de minutos. Entonces se añadió al sistema trietilamina (3.22ml). Se agitó la mezcla (temperatura del baño de aceite: 75 °C) bajo atmósfera inerte (Ar) hasta que se logró la cuaternización completa (se hizo seguimiento a la reacción mediante ¹H-RMN). Se evaporaron bajo vacío los solventes y compuestos volátiles. El producto obtenido (rendimiento 95-100 %) era un líquido blanco, altamente viscoso, ceroso. El peso molecular y la estructura del producto fueron confirmados mediante espectroscopía RMN.

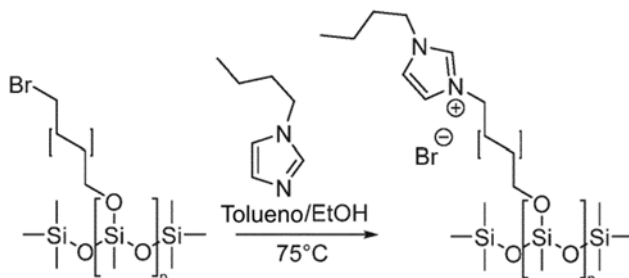
Ejemplo 9: Preparación de bromuro de (3-(4(polimetilsiloxano)butoxi) trimetilamonio



Se desgasificó bajo alto vacío un matraz de fondo redondo de 25 ml de dos cuellos (1-3 mbar) y se purgó con argón. Se añade tetrahidrofurano (5 ml, secado sobre tamices moleculares). El producto intermedio halosilado obtenido de acuerdo con Ejemplo 1 es añadido al matraz, bajo atmósfera de argón y es agitado a temperatura ambiente (20 °C) durante un par de minutos. Después se añadió al sistema trimetilamina (5.32 ml, 28 % en agua, aproximadamente 4.3 mol/l). Se agitó la mezcla (temperatura del baño de aceite: 75 °C) bajo atmósfera inerte (Ar) hasta que se logró la

cuaternización completa (se hizo seguimiento a la reacción mediante $^1\text{H-RMN}$). Se evaporaron bajo vacío los solventes y compuestos volátiles. El producto obtenido (rendimiento 95-100 %) era un líquido blanco, altamente viscoso, ceroso. El peso molecular y la estructura del producto fueron confirmados mediante espectroscopía RMN.

5 Ejemplo 10: Preparación de bromuro de (3-(4(polimetilsiloxano)butoxi) 1-butil-1H-imidazol-3-io



10 Se desgasificó bajo alto vacío un matraz de fondo redondo de 25 ml de dos cuellos (1^{-3} mbar) y se purgó con argón. Se añaden etanol (5 ml, secado sobre tamices moleculares) y tolueno (5 ml, secado sobre tamices moleculares). El producto intermedio halosilado obtenido de acuerdo con Ejemplo 1 es añadido al matraz, bajo atmósfera de argón y es agitado a temperatura ambiente ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) durante un par de minutos. Después se añadió al sistema 1-butil-1H-imidazol (3.05 ml, 99 %). Se agitó la mezcla (temperatura del baño de aceite: $75\text{ }^{\circ}\text{C}$) bajo atmósfera inerte (Ar) hasta que se logró la cuaternización completa (se hizo seguimiento a la reacción mediante $^1\text{H-RMN}$). Se evaporaron bajo vacío los solventes y compuestos volátiles. El producto obtenido (rendimiento 95-100 %) era un líquido incoloro, transparente a lechoso, viscoso, pegajoso. El peso molecular y la estructura del producto fueron confirmados mediante espectroscopía RMN.

20 Ejemplo 11: Preparación de bromuro de (3-(4(polimetilsiloxano)pentoxi) 1-butil-1H-imidazol-3-io

El procedimiento es el mismo mostrado en el Ejemplo 10. El producto intermedio halosilado tiene un grupo lateral 4-bromopentoxi.

25 Ejemplo 12: Preparación de bromuro de (3-(4(polimetilsiloxano)hexiloxi) 1-butil-1H-imidazol-3-io

El procedimiento es el mismo mostrado en el Ejemplo 10. El producto intermedio halosilado tiene un grupo lateral 4-bromohexiloxi. Y

30 Espectroscopía de RMN:

Todas las mediciones de RMN fueron hechas en un instrumento Bruker 300MHz, 400MHz y 600MHz con DMSO deuterado y metanol como solvente. Todas las muestras fueron medidas a temperatura ambiente (297 K). Los desplazamientos químicos están dados en ppm. La calibración de los desplazamientos químicos en espectros ^1H fue llevada a cabo usando desplazamiento de los solventes deuterados (DMSO- d_6 , δH 2.49, 39.7; CD 3OD , δH 3.31, 49.0).

35 GPC:

Se llevó a cabo cromatografía de permeación en gel usando un cromatógrafo HP1090 II con detector DAD (HEWLETT PACKARD) a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se usó tetrahidrofurano (THF) como eluyente. El THF fue pasado a través de tres columnas de gel PSS SDV con intervalos de peso molecular de 10^2 , 10^3 y $10^4\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ con una tasa de flujo de $0.9\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. La calibración del dispositivo fue llevada a cabo usando estándares de poliestireno.

Pruebas de actividad antimicrobiana

45 Prueba de Kirby-Bauer (zona de inhibición):

La prueba de Kirby-Bauer es también conocida como Prueba de Difusión de Agar y puede ser usada para la determinación de actividad antimicrobiana, en combinación con propiedades de difusión. Las cepas usadas son *Aspergillus brasiliensis* (ATCC 16404), *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) y *Exophiala dermatitidis* (aislado). Se esparce homogéneamente sobre la cara de una placa de agar estéril, una suspensión de la cepa bacteriana o fúngica de interés. El sustrato de la prueba antimicrobiana (estado líquido de agregación preferencial) es aplicado al centro de la placa de agar sobre un pequeño papel de filtro. Se incuba la placa de agar por un tiempo definido a una temperatura adecuada para los microorganismos de prueba. Si el sustrato de prueba lixivia desde el papel de filtro hacia el agar y además contiene actividad antimicrobiana, alrededor del papel de filtro se forma una zona de inhibición. Cuanto mayor es el número en la Tabla 1, mejor es el efecto antimicrobiano.

Concentración mínima inhibitoria (MIC):

5 La MIC es un método de prueba antimicrobiana para detectar la concentración más baja de un agente antimicrobiano, que previene el crecimiento visible de bacterias o mohos. Las cepas utilizadas son *Candida albicans* (ATCC 10231) y *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538). La evaluación es realizada ópticamente. La actividad antimicrobiana está dada cuando la solución es clara todavía. Las concentraciones aparecen a partir de una dilución en serie.

[Tabla 1] Resultados de prueba de la prueba de Kirby-Bauer

Zona de inhibición [mm] (máximo 45 mm)			
Muestras	<i>Aspergillus brasiliensis</i> (ATCC 16404)	<i>Exophiala dermatitidis</i>	<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 6538)
DMSO	0.0	0.0	n.d
Bardac®	4.5	11.4	12.1
Bardac® 1:10	2.0	5.3	8.0
Bardac® 1:100	1.5	4.3	4.5
Piridina	0.0	1.0	1.0
Piridina 1:10	0.0	0.0	0.0
Piridina 1:100	0.0	0.0	0.0
1-metil-1H-imidazol	3.5	12.3	6.5
1-metil-1H-imidazol 1:10	0.0	0.0	0.0
1-metil-1H-imidazol 1:100	0.0	0.0	0.0
1-Butil-1H-imidazol	5.0	15.0	11.0
Ejemplo 2	1.0	4.4	2.0
Ejemplo 3	0.0	6.0	6.0
Ejemplo 4	0.0	7.0	6.0
Ejemplo 5	4.4	8.8	10.5
Ejemplo 6	0.0	6.0	7.0
Ejemplo 7	0.0	9.0	7.0
Ejemplo 10	3.5	7.8	9.9
Ejemplo 11	2.8	8.3	8.3
Ejemplo 12	1.8	8.3	8.0

10 El solvente utilizado en la prueba fue DMSO, las aminas fueron utilizadas en la reacción, y Bardac® es un desinfectante. Los números tales como 1:10 o 1:100 muestran la relación de dilución.

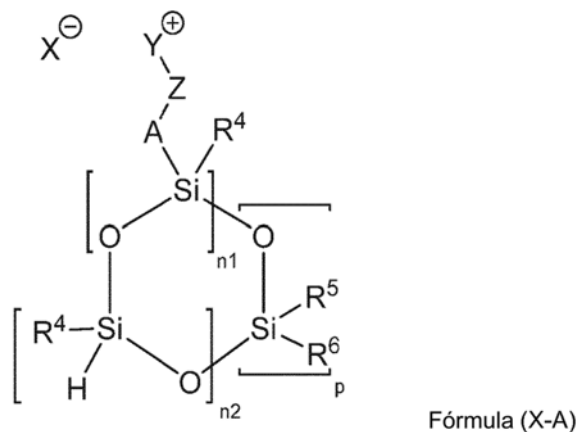
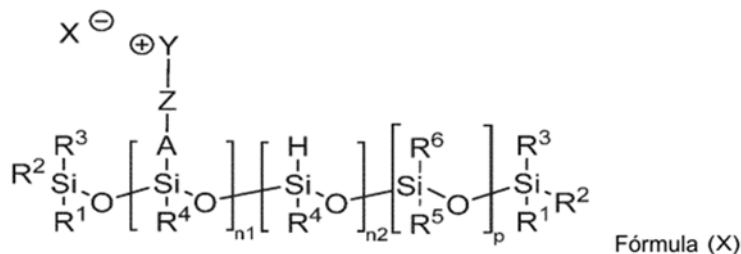
15 Los resultados de la prueba MIC son dados en ppm en la Tabla 2.

[Tabla 2] Resultados de prueba de MIC

	<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 6538)	<i>Candida albicans</i> (ATCC 10231)
Ejemplo 2	25	625
Ejemplo 5	78	2500
Ejemplo 10	39	1250
Ejemplo 11	13	625
Ejemplo 12	13	625

REIVINDICACIONES

1. Un siloxano funcionalizado con onio que tiene la fórmula general (X) o (X-A)



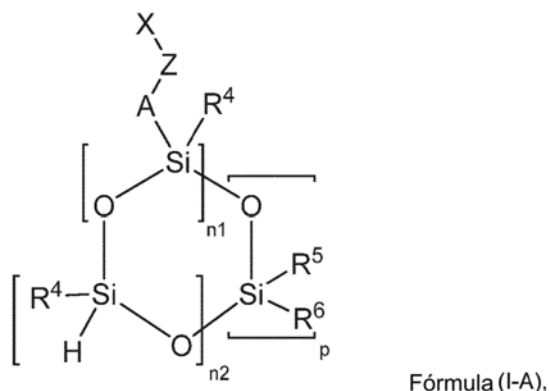
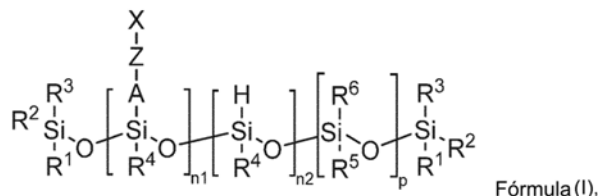
en donde:

- 10
- R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 pueden ser iguales o diferentes y cada uno es seleccionado independientemente de entre un átomo de hidrógeno o un fragmento de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene 1 a 20 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo;
- 15
- A es un heteroátomo, preferiblemente O o S, o un grupo que contiene heteroátomo, preferiblemente NR^7 o PR^7 , donde R^7 es seleccionado de entre un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_8 , un grupo cicloalquilo C_3-C_{10} , un grupo arilo C_6-C_{18} o un grupo aralquilo C_6-C_{18} , que puede contener por lo menos un heteroátomo;
- Z es seleccionado de entre un fragmento de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene 2 a 60 átomos de carbono que puede contener por lo menos un heteroátomo;
- 20
- Y es un grupo onio;
- X es seleccionado de entre átomos de halógeno, pseudohalógenos o aniones seleccionados de entre Tf_2N , BF_4 o PF_6 ; en la Fórmula (X) n_1 es un número entero de 1 a 1000, n_2 es un número entero de 0 a 100, y p es un número entero de 0 a 1000; y en la Fórmula (X-A) n_1 es un número entero de 1 a 100, n_2 es un número entero de 0 a 10, y p es un número entero de 0 a 100, en donde la suma $p+n_1+n_2$ es igual a un mayor que 3.
- 25
2. El siloxano funcionalizado con onio de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el siloxano funcionalizado con onio es un monómero, oligómero o polímero y tiene un promedio aritmético de peso molecular (Mn) de 100 a 50,000g/mol.
- 30
3. El siloxano funcionalizado con onio de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde Y es un grupo onio, que es representado como ER^cR^d , donde E es un átomo cargado positivamente, seleccionado de entre el grupo 16° de la tabla periódica o $ER^cR^dR^e$, donde E es un átomo cargado positivamente, seleccionado de entre el grupo 15° de la tabla periódica, en donde R^c , R^d y R^e pueden ser iguales o diferentes y cada uno es seleccionado independientemente de entre un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_8 , un grupo cicloalquilo C_3-C_{10} , un grupo arilo C_6-C_{18} o un grupo aralquilo C_6-C_{18} , que puede contener por lo menos un heteroátomo.
- 35
4. El siloxano funcionalizado con onio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde X es seleccionado de entre Br, I o Cl.
- 40
5. El siloxano funcionalizado con onio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, A es un heteroátomo seleccionado de entre O o S, preferiblemente O.

6. Un método para la preparación del siloxano funcionalizado con onio que tiene la fórmula general (X) o (X-A) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el método comprende:

(i) suministro de un siloxano que tiene la fórmula general (I) o (I-A)

5

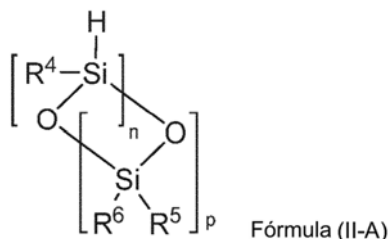
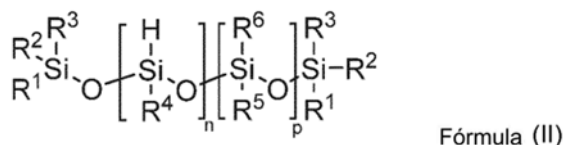


10 en donde R¹ a R⁶, A, Z, X, n₁, n₂, y p son los mismos según lo definido para las fórmulas (X) o (X-A) arriba; y (ii) sustitución nucleofílica de X sobre el siloxano de la fórmula (I) o (I-A) mediante un nucleófilo que contiene por lo menos un átomo seleccionado de entre el grupo 15° o 16° de la tabla periódica, preferiblemente N, P, As, O, S o Se, preferiblemente en ausencia de un catalizador.

15 7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el siloxano que tiene la fórmula general (I) o (I-A) es obtenido mediante reacción de

a) por lo menos un siloxano que tiene la fórmula general (II) o (II-A), que comprende por lo menos un átomo de hidrógeno enlazado a un átomo de silicio

20



25 en donde:
R¹ a R⁶ son los mismos según lo definido para las fórmulas (X) o (X-A) arriba;
en la Fórmula (II) n es un número entero de 1 a 1000 y p es un número entero de 0 a 1000; y
en la Fórmula (II-A) n es un número entero de 1 a 100 y p es un número entero de 0 a 100, en donde la suma p+n es igual a o mayor que 3;

30 b) por lo menos un compuesto heterocíclico; y
c) por lo menos un compuesto que tiene la fórmula general (III)



en donde:

- 5 X es seleccionado de entre átomos de halógeno, pseudo halógenos, Tf_2N , BF_4 o PF_6 ; y
 R^a es seleccionado de entre el grupo consistente en un átomo de hidrógeno o un fragmento de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene 1 a 20 átomos de carbono, que puede contener por lo menos un heteroátomo, en donde la reacción es catalizada por al menos un catalizador de platino.
- 10 8. El método de acuerdo con las reivindicaciones 6 o 7, en donde el nucleófilo es seleccionado de entre el grupo consistente en aminas, fosfinas, arsanos, éteres, alcoholes, tioles, sulfuros, y moléculas que contienen selenio.
- 15 9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en donde el nucleófilo es seleccionado de entre el grupo que consiste en metilamina, etilamina, dimetilamina, dietilamina, trimetilamina, piridina, piperidina, pirrol, pirrolina, pirrolidina, imidazol, 1-metil-1H-imidazol, 1-butil-1H-imidazol, pirazol, pirimidina, triazol, triazina, indol, quinolina, purina, adenina, guanina, hipoxantina, xantina, teobromina, caseína, ácido úrico, isoguanina, y porfirina, preferiblemente seleccionado de entre trimetilamina, trietilamina, piridina, 1-metil-1H-imidazol, o 1-butil-1H-imidazol.
- 20 10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en donde el compuesto b) heterocíclico es seleccionado de entre el grupo que consiste en óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de estireno, óxido de ciclohexeno, tetrahidrofurano, tetrahidropirano, oxepano, 1,4-dioxano, ϵ -caprolactonas, y ésteres corona.
- 25 11. Uso del siloxano funcionalizado con onio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o del siloxano funcionalizado con onio obtenido mediante el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, como un agente antimicrobiano, preferiblemente contra mohos, levaduras, hongos, bacterias gram-positivas, o bacterias gram-negativas.