

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 97 105

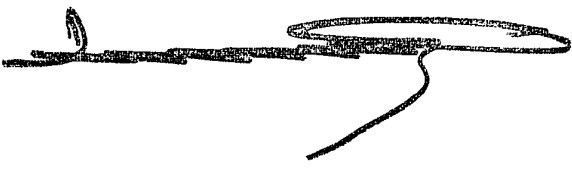
REQUERENTE: COURTAULDS COATINGS (HOLDINGS) LIMITED, britânica, com sede em 18 Hanover Square, London W1A 2BB, Inglaterra

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO ANTI-VEGETATIVA CONTENDO UMA MONOAMINA"

INVENTORES: Georgina Elizabeth Green, David Edward James Arnold, Julian Edward Hunter e James Reid

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

Grã-Bretanha, em 21 de Março de 1990, sob o N.º. 9006318.1.

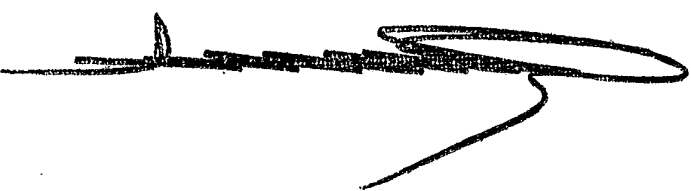


Descrição referente à patente de invenção de COURTAULDS COATINGS (HOLDINGS) LIMITED, britânica, industrial e comercial, com sede em 18 Hanover Square, London W1A 2BB, Inglaterra, (inventores: Georgina Elizabeth Green, David Edward James Arnold, Julian Edward Hunter e James Reid, residentes na Inglaterra), para "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTOS ANTI-VEGETATIVA CONTENDO UMA MONOAMINA"

D E S C R I Ç Ã O

Âmbito técnico

A presente invenção refere-se a composições de revestimento anti-vegetativas utilizadas em superfícies que ficam em contacto com organismos vegetativos marinhos, tais como, algas, plantas marinhas e cracas, por exemplo, em navios ou barcos ou em exdutores para água de arrefecimento de centrais de energia eléctrica. Tais composições de revestimento incluem, em regra geral, um biocida para organismos marinhos e um polímero ligante. Mais particularmente, refere-se a composições susceptíveis de formarem uma película de revestimento possuindo um polímero ligante aperfeiçoado.



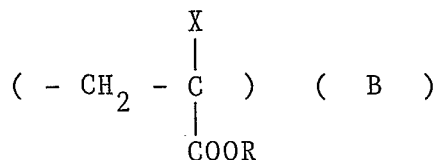
Antecedentes da Técnica

As tintas anti-vegetativas com mais sucesso, nos últimos anos, têm sido tintas anti-vegetativas de auto-polimento que utilizam ligantes que são polímeros lineares contendo grupos secundários suportados (daqui em diante chamados grupos removíveis) que se libertam do polímero por reacção com água do mar, sendo o polímero residual suficientemente dispersível ou solúvel na água do mar, para ser removido da superfície da pintura, expondo uma camada fresca do ligante susceptível de sofrer uma reacção semelhante com a água do mar. Tais pinturas estão descritas, por exemplo, na Patente Britânica 1457590. A diluição gradual da película de pintura controla a libertação de um biocida activo contra os organismos vegetativos. Os benefícios bem conhecidos de tais tintas de auto-polimento são que a película de pintura tende, pelo menos, a reter a sua maciez inicial e o biocida contido na pintura tende a libertar-se da superfície a uma velocidade mais uniforme ou constante.

As tintas de auto-polimento de importância comercial utilizam ligantes que incluem grupos removíveis de éster de tri-organoestanho. O tri-organo-estanho proporciona alguma da acção biocida das pinturas e o éster de tri-organo-estanho sofre facilmente a hidrólise da qual depende a acção de auto-polimento. A actividade biocida pode ser aumentada por outras substâncias anti-vegetativas dispersas ou dissolvidas na película de pintura. Pode ser vantajoso substituir alguns ou todos os grupos removíveis éster de tri-organo-estanho por outros grupos removíveis, que não sejam necessariamente biocidas, por razões de custos e, no caso de não se desejar os poderosos efeitos biocidas dos compostos de tri-organo-estanho.

O pedido de Patente Internacional W084/02915, por exemplo, descreve uma tinta anti-vegetativa possuindo um ligante polimérico corrosível pela água do mar,

insolúvel em água, formador de película hidrolisável, possuindo grupos que se repetem representados pela fórmula:



em que X representa um átomo de hidrogênio ou grupo metilo, R representa um grupo arilo, alquilo, aralquilo ou tri-organo-sililo substituído e B representa o radical de um comômero etilenicamente insaturado. O W084/02915 descreve uma vasta gama de grupos R, mas verificou-se, na prática, que os grupos R menos facilmente hidrolisáveis, tais como benzilo, amino-alquilo e halo-alquilo não proporcionam um polímero que se dissolve na água do mar. O W084/02915 descreve também grupos R hidrolisáveis que são grupos tri-organo-sililo e estes são ainda descritos na Patente Norte Americana 4593055. Os grupos tri-organo-sililo sofrem hidrólise rápida, mas isto pode dar origem à solidificação da composição de pintura na armazenagem e à dissolução rápida, indesejável, da pintura a partir de um casco de um navio, na utilização.

O pedido de Patente Japonês publicado não revisto 1-146969 descreve um revestimento anti-vegetativo contendo um copolímero de 10 a 90% molar de unidades de acrilato ou metacrilato de tri-organo-sililo e 0,1 a 10% molar de unidades de acrilato ou metacrilato de amino-alquilo terciário.

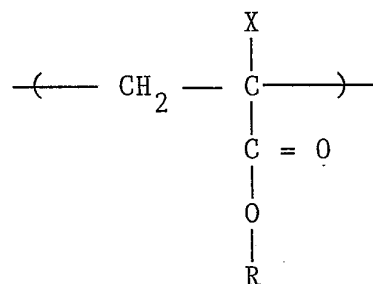
Descrição da Invenção

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de uma composição de revestimento anti-vegetativa de acordo com esta invenção, contendo um biocida para organismos marinhos e incorporando, como ligante, um polímero possuindo grupos carboxilato de tri-organo-si

lilo suportados, caracterizado pelo facto de se incorporar na composição de revestimento uma mono-amina possuindo pelo menos 4 átomos de carbono ou um composto mono-amônio quaternário.

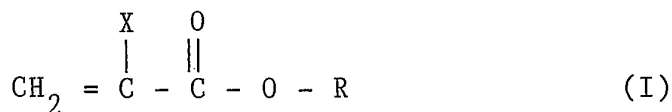
A amina ou composto amônio quaternário inibem a solidificação da composição de revestimento, durante a armazenagem. As tintas contendo um polímero que possui grupos carboxilato de tri-organo-sililo suportados podem ser instáveis à solidificação durante a armazenagem, particularmente, quando a tinta tem um composto metálico como pigmento, por exemplo, um composto de cobre ou zinco, tal como, óxido cuproso. A amina ou composto amônio quaternário controla também a velocidade de dissolução do revestimento na utilização num navio que se mova através da água do mar, prolongando o período de tempo em que o revestimento é eficaz.

O polímero ligante é, de preferência, um polímero acrilato ou metacrilato de tri-organo-sililo contendo unidades de repetição da fórmula:



em que X representa H ou CH₃ e R representa um radical tri-or^gano-sililo da fórmula Si (R')₃, em que os grupos R' podem ser iguais ou diferentes, representam grupos alquilo de cadeia linear ou ramificada possuindo de 1 a 10 átomos de carbono ou grupos fenilo.

O polímero é, de preferência, produzido por polimerização de adição de um acrilato ou metacrilato de tri-organo-sililo da fórmula:



em que R possui o significado anterior, utilizando um catalizador de radical livre, tal como, um composto azo ou um peróxido, de preferência, em solução num solvente orgânico. Os exemplos de monômeros de fórmula I são acrilato de tri-butil-sililo, acrilato de tri-fenil-sililo, acrilato de fenil-di-metil-sililo, acrilato de di-fenil-metil-sililo, acrilato de tri-isopropil-sililo e acrilato de tri-metil-sililo, e os metacrilatos correspondentes. Os exemplos de solventes adequados são um hidrocarboneto aromático tal como xileno ou tolueno, opcionalmente, misturados com um hidrocarboneto alifático, tal como, bebida alcoólica branca, um éster, tal como, acetato de butilo, acetato de etoxi-etilo ou acetato de metoxi-propilo, um álcool tal como, butanol ou butoxi-etanol, ou uma acetona, tal como, metil-isobutil-acetona ou metil-isoamilcetona.

O monômero acrilato ou metacrilato de tri-organo-sililo é, em geral, co-polimerizado com um ou vários co-monômeros etilenicamente insaturados que não sofrem hidrólise na água do mar, por exemplo, ésteres acrílicos, tais como, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, ou metacrilato de 2-etil-hexilo, estireno, acrilonitrilo, acetato de vinilo, butirato de vinilo, cloreto de vinilo ou vinil-piridina. As unidades do monômero acrilato ou metacrilato de tri-organo-sililo podem, por exemplo, formar 15 a 60% em moles do copolímero resultante, de preferência, 20 a 45% em moles.

O ligante polímero pode, alternativamente, ser formado por reação de um polímero funcional ácido carboxílico, por exemplo, um copolímero de ácido acrílico ou metacrílico com um monômero etilenicamente insaturado do tipo atrás descrito, com um composto tri-organo-sililo, tal como,

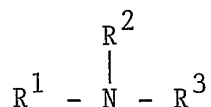


hexa-alquilo-di-silazano ou uma bis (tri-organo-silil) ureia.

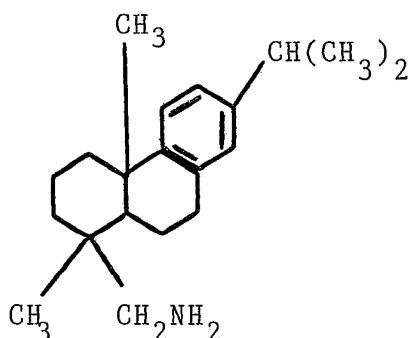
O ligante polímero pode, alternativamente, ser um copolímero de bloco de um polímero acrilato ou metacrilato de tri-organi-sililo com blocos de poliéter ou de polimetano ou blocos de outros polímero de adição, tais como, metacrilato de polimetilo como descrito na Patente Norte Americana 4957989.

A mono-amina utilizada na composição de revestimento é, de preferência, uma amina primária, embora se possa utilizar uma amina secundária ou terciária. A amina ou composto amônio quaternário inclui, de preferência, pelo menos, um grupo orgânico possuindo, pelo menos, 8 átomos de carbono, mais preferivelmente de 8 a 20 átomos de carbono. Tais aminas e compostos de amônio quaternário possuem, em geral, a vantagem de que são tóxicos para os organismos marinhos. As aminas primárias possuindo, pelo menos, 8 átomos de carbono são particularmente preferidas.

A mono-amina pode, por exemplo, ser uma amina derivada de diterpeno da fórmula:



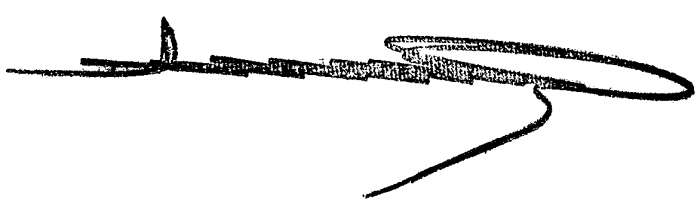
em que R^1 representa um grupo hidrocarboneto monovalente derivado de um diterpeno e R^2 e R^3 representam, individual e independentemente, átomos de hidrogênio, um grupo alquilo possuindo de 1 a 18 átomos de carbono ou um grupo arilo incluindo de 6 a 12 átomos de carbono. Estas aminas são normalmente tóxicas. Uma tal amina é, de preferência, derivada de rosina. Uma amina primária derivada de rosina é desidro-abi-etilamina vendida comercialmente como "Rosin Amine D". O seu constituinte principal é



Alternativamente, pode utilizar-se uma amina secundária ou terciária correspondente, por exemplo um derivado N-metilo ou N,N-dimetilo de Rosin Amine D. A mono-amina pode, alternativamente, ser uma amina alifática contendo um grupo orgânico de 12 a 20 átomos de carbono, por exemplo, uma alquil ou alquenil-amina de cadeia linear, tal como, dodecil-amina, hexadecil-amina, octadecil-amina ou oleil-amina ou misturas de aminas derivadas de grupos alifáticos presentes em gorduras e óleos naturais, tais como, aminas de gorduras vegetais ou aminas de gorduras vegetais hidrogenadas ou aminas de coco. Estas aminas são também normalmente tóxicas.

As mono-aminas alternativas que se podem utilizar são aralquil-aminas, tais como, as vendidas comercialmente como "phenalkaminas". O composto mono-amônio quaternário pode, por exemplo, ser um sal halogeneto, como por exemplo, cloreto de hexadecil-tri-metil-amônio.

A proporção entre o ligante polímero tri-organo-sililo e a amina ou composto amônio quaternário na composição de revestimento está compreendida, de preferência, entre 98:2 e 40:60, em volume, mais preferivelmente, entre 90:10 e 50:50. As aminas que não possuem quaisquer propriedades formadoras de película utilizam-se de preferência, a uma concentração não superior a 25% com base no volume combinado de polímero e amina, enquanto que as aminas formadoras de películas, tais como, as derivadas de diterpeno podem utilizar-



-se numa proporção mais elevada, se se desejar.

Se se utiliza uma amina ou composto amônio quaternário que é biocida para os organismos marinhos a composição de revestimento resultante pode ser um verniz anti-vegetativo límpido ou pode ser pigmentado. Se se utiliza uma amina ou composto de amônio quaternário não biocida a composição de revestimento deve conter um biocida marinho. O revestimento contém, de preferência, pigmento, e o mesmo material pode funcionar simultaneamente como um biocida marinho e como um pigmento quando se utiliza um pigmento biocida. A composição de revestimento contém, de preferência, um solvente orgânico para o ligante polímero de tri-organo-sililo; se se prepara o polímero em solução pode utilizar-se a solução de polímero na preparação da tinta.

A amina ou composto amônio quaternário podem pré-misturar-se com ligante polímero tri-organo-sililo, antes da adição de outros componentes da composição de revestimento, ou o polímero ligante pode misturar-se simultaneamente com a amina ou o composto amônio quaternário e um pigmento. Por exemplo, o ligante polímero de tri-organo-sililo e a amina ou composto amônio quaternário podem misturar-se com o pigmento, utilizando procedimentos convencionais de mistura de tintas para proporcionar uma composição possuindo uma concentração em volume de pigmento compreendida entre, por exemplo, 25 e 55%. O pigmento é, de preferência, um pigmento ligeiramente solúvel possuindo uma solubilidade na água do mar compreendida entre 0,5 e 10 partes por milhão em peso e, de preferência, é um pigmento metálico. O pigmento é, preferivelmente, um composto de cobre ou zinco, por exemplo, óxido cuproso, tiocianato cuproso, óxido de zinco, etileno-bis (di-tio carbomato) de zinco, di-metil-di-tiocarbamato de zinco, di-etil-ditiocarbamato de zinco ou etileno-bis (ditiocarbamato) cuproso. Estes pigmentos ligeiramente solúveis que são compostos de cobre e zinco são, em geral, também biocidas marinhos. Os pigmentos metálicos ligeiramente solúveis produzem compos-



tos metálicos solúveis em água, por reacção com água do mar de tal forma que as partículas de pigmento não sobrevivem na superfície da pintura. Podem utilizar-se misturas de pigmentos ligeiramente solúveis, por exemplo, óxido cuproso, tiocianato cuproso, ou etileno-bis (ditiocarbamato) de zinco, que são pigmentos biocidas altamente eficazes, podem misturar-se com óxido de zinco, que é menos eficaz como um biocida mas se dissolve ligeiramente mais rápido na água do mar.

A composição de tinta, pode, adicionalmente ou alternativamente, conter um pigmento que não seja reactivo com a água do mar e pode ser altamente insolúvel na água do mar (solubilidade inferior a 0,5 partes por milhão, em peso), tais como, dióxido de titânio ou óxido férrico ou um pigmento orgânico, tal como, um pigmento ftalocianeto. Tais pigmentos altamente insolúveis utilizam-se, de preferência, numa quantidade inferior a 40% em peso do componente pigmento total da pintura, mais preferivelmente inferior a 20%.

A tinta anti-vegetativa pode conter também um biocida não metálico para organismos marinhos, por exemplo, dissulfito de tetra-metil-tiuramo, bis (tiocianato) de metileno, captano, assim como isotiazolona ou 2-metil-tio-4-t-butil-amino-6-ciclo-propilamino-s-triazina substituídas.

A composição de revestimento anti-vegetativa desta invenção aplica-se, em geral, a partir de uma solução num solvente orgânico; por exemplo, quando se prepara o polímero tri-organo-sililo num solvente orgânico pode utilizar-se a solução de polímero directamente na tinta. Pode opcionalmente ser diluído com outro solvente, de preferência seleccionado dos solventes atrás apresentados.

A presente invenção é ilustrada pelo exemplo seguinte.



EXEMPLO

Copolimerizaram-se 15% em moles em acrilato de fenil-di-metil-sililo, 15% em moles de metacrilato de tri-metil-sililo e 70% em moles de metacrilato de butilo, com uma solução a 40% em peso em xileno a 70% C, utilizando azobis-isobutironitrilo como iniciador. Misturou-se a solução de copolímero de tri-organo-sililo resultante com pigmentos, agentes estruturantes, Rosin Amine D e um solvente adicional, num dispersor de velocidade elevada e triturou-se até um tamanho de partícula de 25 micra para produzir uma tinta anti-vegetativa possuindo a formulação seguinte:

	Percentagem em peso
Copolímero Tri-organo-sililo	15.7
Xileno	31.0
Metil-isoamil-cetona	14.9
Óxido cuproso	28.7
Dióxido de titânio	3.4
Agentes estruturantes (argila bentonite zeolite e sílica)	1.7
Rosin Amine D	4.6

Armazenou-se uma amostra da tinta produzida numa lata, a 45°C durante 22 dias. Formou-se uma ligeira pele à superfície da tinta mas a tinta era ainda aspergível. Por comparação, uma tinta (A) com base no mesmo copolímero possuindo a mesma concentração em volume de pigmento mas não contendo Rosin Amine D solidificou na armazenagem e não era aspergível.

Aplicaram-se outras amostras das tintas produzidas como duas tiras de 90 micra de espessura num disco. Fez-se a rotação do disco na água do mar, durante 30 dias, como um ensaio concebido para medir a velocidade de dissolução da tinta quando utilizada como uma tinta anti-vegetativa de auto-polimento. Mediu-se a espessura das tiras de tin

ta antes e depois da experiência e calculou-se a velocidade de remoção do polimento da pintura. A velocidade de dissolução da tinta desta invenção era apenas 44% da tinta (A) de comparação.

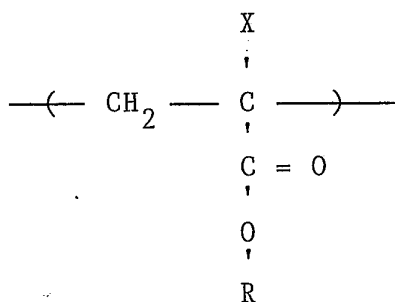
REIVINDICAÇÕES

- 1ª -

Processo para a preparação de uma composição de revestimento anti-vegetativa contendo um biocida para seres marinhos e incorporando um ligante que é um polímero que possui grupos carboxilato de triorgano-sililo pendentes, caracterizado pelo facto de se incorporar na composição de revestimento uma monoamina que possui pelo menos quatro átomos de carbono ou um composto de monoamónio quaternário.

- 2ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o polímero ligante ser um polímero de acrilato ou metacrilato de um triorgano-sililo contendo unidades repetitivas de fórmula



em que X representa H ou CH₃ e R representa um radical trior-



gano-sililo de fórmula Si (R'), em que os grupos R', que podem ser iguais ou diferentes, representam grupos alquilo de cadeia linear ou ramificada que possuem entre 1 e 10 átomos de carbono ou grupos fenilo.

- 3ª -

Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de o polímero ligante ser um copolímero de um monómero de acrilato ou metacrilato de triorgano-sililo com um ou vários comonómeros etilenicamente insaturados, o qual não está sujeito a hidrólise na água do mar.

- 4ª -

Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de as unidades do monómero de acrilato ou metacrilato do triorgano-sililo constituírem uma percentagem molar variável entre 15 e 60% do copolímero.

- 5ª -

Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de as unidades do monómero do acrilato ou metacrilato de triorgano-sililo constituírem uma percentagem molar variável entre 20 e 45% do copolímero.

- 6ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo facto de a amina ou o composto de amónio quaternário conter pelo menos um grupo orgânico que possui pelo menos 8 átomos de carbono.

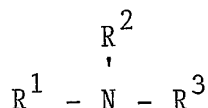
- 7ª -

Processo de acordo com a reivindica

- 12 -



ção 6, caracterizado pelo facto de se utilizar uma amina de fórmula:



em que R^1 representa um grupo hidrocarboneto monovalente derivado de um diterpeno e R^2 e R^3 representarem independentemente hidrogénio, um grupo alquilo que possui entre 1 e 18 átomos de carbono ou um grupo arilo que possui entre 6 e 12 átomos de carbono.

- 8ª -

Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo facto de se utilizar uma amina ali-fática que contem um grupo orgânico que possui entre 12 e 20 átomos de carbono.

- 9ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo facto de a proporção entre o ligante polimérico de triorgano-sililo e a amina ou o composto de amónio quaternário variar entre 98:2 e 40:60 em volume.

- 10ª -

Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo facto de a proporção entre o ligante polimérico de triorgano-sililo e a amina ou o composto de amónio quaternário variar entre 90:10 e 50:50 em volume.

- 11ª -

Processo de acordo com qualquer das

- 13 -

reivindicações de 1 a 10, caracterizado pelo facto de se incorporar como pigmento um composto de cobre ou de zinco que possui uma solubilidade na água do mar compreendida entre 0,5 e 10 partes por milhão em peso.

- 12ª -

Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo facto de o pigmento ser o óxido cuproso.

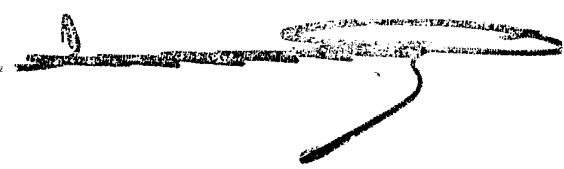
- 13ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo facto de a amina ou o composto de amónio quaternário se misturar com o ligante antes da adição dos outros componentes da composição de revestimento ou se misturar simultaneamente com o ligante e com um pigmento.

A requerente reivindica a prioridade do pedido de patente britânico apresentado em 21 de Março de 1990, sob o nº. 9006318.1.

Lisboa, 21 de Março de 1991
O AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL





R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO ANTI-VEGETATIVA CONTENDO UMA MONOAMINA"

A invenção refere-se a um processo para a preparação de uma composição de revestimento anti-vegetativa contendo um biocida para seres marinhos e incorporando um ligante que é um polímero que possui grupos carboxilato de triorgano-sililo pendentes, que compreende incorporar-se na composição de revestimento uma monoamina que possui pelo menos quatro átomos de carbono ou um composto de monoamônio quaternário.

•
•
•