



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0912440-3 B1



(22) Data do Depósito: 10/08/2009

(45) Data de Concessão: 23/10/2018

(54) Título: POLÍMERO FORMADOR DE FILME, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UM POLÍMERO FORMADOR DE FILME, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO ANTI-INCUSTAÇÕES E USO DE UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO ANTI-INCUSTAÇÕES

(51) Int.Cl.: C09D 5/16; C08F 220/06; C08F 220/34; C08F 220/60; C08F 220/38; C08F 220/28

(30) Prioridade Unionista: 13/08/2008 EP 08162288.8, 26/08/2008 US 61/091,813

(73) Titular(es): AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.

(72) Inventor(es): ALISTAIR ANDREW FINNIE; CLAYTON PRICE; RICHARD MARK RAMSDEN

(85) Data do Início da Fase Nacional: 11/02/2011

POLÍMERO FORMADOR DE FILME, PROCESSO DE PREPARAÇÃO
DE UM POLÍMERO FORMADOR DE FILME, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO
ANTI-INCRUSTAÇÕES E USO DE UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO
ANTI-INCRUSTAÇÕES

5 A presente invenção refere-se a um polímero e seu uso em tintas anti-incrustações para aplicações marinhas.

Estruturas feitas pelo homem, tais como cascos de navios, bóias, plataformas de perfuração, estruturas de produção de petróleo e canos, que são imersas na água são propensas a incrustações por organismos aquáticos, tais como algas verdes e marrons, cracas, mexilhões e similares. Essas estruturas são comumente de metal ou madeira, mas podem também compreender outros materiais estruturais tais como concreto. Essas incrustações são um problema para cascos de navios, pois elas aumentam a resistência à fricção durante o momento através da água, causando redução de velocidade e aumento dos custos com combustível. É um problema em estruturas estáticas tais como as pernas de plataformas de perfuração e estruturas de produção de petróleo, em primeiro lugar, porque a resistência de camadas espessas de incrustações a ondas e correntes pode causar tensões imprevisíveis e potencialmente perigosas à estrutura e, em segundo lugar, porque as incrustações dificultam a inspeção da estrutura em busca de defeitos tais como rachaduras por tensão e corrosão. É um problema em canos tais como entradas e saídas de água de resfriamento, pois a área de seção cruzada eficaz é reduzida pelas incrustações com consequente redução das velocidades de fluxo.

É conhecido o uso de tinta anti-incrustações, tal como na forma de revestimento superior sobre os cascos dos navios, para inibir a deposição e o crescimento de organismos marinhos tais como cracas e algas, geralmente por meio da liberação de um biocida para os organismos marinhos.

Tradicionalmente, as tintas anti-incrustações compreendem um aglutinante relativamente inerte com um pigmento biocida que é liberado pela tinta. Dentre os aglutinantes que vêm sendo utilizados encontram-se resinas de vinil e breu. Resinas de vinil são insolúveis na água do mar e as tintas com base nelas utilizam uma alta concentração de pigmento para que haja contato entre as partículas de pigmento para garantir o vazamento. Breu é uma resina quebradiça dura que é muito levemente solúvel na água do mar.

5 Tintas anti-incrustações com base em breu foram denominadas matriz solúvel ou tintas em erosão. O pigmento biocida vaza muito gradualmente da matriz de aglutinante de breu, deixando uma matriz de esqueleto de breu, que é lavada da superfície do casco para permitir o vazamento do pigmento biocida de

10 camadas profundas do filme de tinta.

15

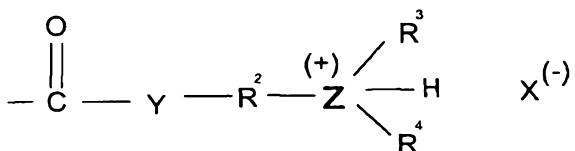
Muitas tintas anti-incrustações bem sucedidas nos últimos anos têm sido as tintas de "copolímero auto polinizante" com base em um aglutinante polimérico ao qual porções de triorganoestanho biocida são ligadas quimicamente

20 e das quais as porções biocidas são gradualmente hidrolisadas pela água do mar. Nesses sistemas aglutinantes, os grupos laterais de uma unidade de polímero linear são divididos em uma primeira etapa por meio de reação com água do mar, em que, como resultado, a cadeia principal de polímero que

25 permanece torna-se hidrossolúvel ou dispersível em água. Em uma segunda etapa, a cadeia principal hidrossolúvel ou dispersível em água na superfície da camada de tinta sobre o navio é lavada ou sofre erosão. Esses sistemas de tinta são descritos, por exemplo, em GB-A-1.457.590.

30 O uso de triorganoestanho, entretanto, foi proibido em todo o mundo. Por isso, existe a necessidade de substâncias anti-incrustações alternativas que possam ser utilizadas em composições anti-incrustações. Uma dessas

alternativas é descrita em WO 05/075581. A composição de revestimento descrita nesse documento compreende um polímero aglutinante que compreende, pendente à cadeia principal, um ou mais sais de grupos com funcionalidade amina ou fosfina e/ou um ou mais sais de grupos com funcionalidade fosfina que 5 compreendem um grupo da fórmula (I):



Nesta fórmula:

- Y é O ou NH, Z é N ou P;
- R² é um grupo hidrocarboneto divalente C₂-C₁₂,

10 preferencialmente um grupo hidrocarboneto divalente C₂-C₈;

~~R³ e R⁴ representam independentemente um átomo de hidrogênio, um grupo alquila ou um grupo fenila opcionalmente substituído; e~~

~~X é o resíduo aniónico de um ácido que contém 15 um grupo hidrocarboneto alifático, aromático ou alcarila que compreende pelo menos cinco átomos de carbono.~~

As combinações entre ácido e base descritas neste documento são bases de trialquilamina com ácidos carboxílicos de cadeia longa como breu e ácido palmítico. Isso significa 20 combinações entre uma base relativamente forte e um ácido relativamente fraco.

Descobriu-se agora que a estabilidade química desses sistemas pode ser adicionalmente aprimorada caso o sal pendente da cadeia principal do polímero seja uma combinação 25 de um ácido forte e uma base forte.

As resistências relativas do ácido e da base influenciam diretamente a adequação do sal que é formado. A resistência relativa do ácido e base é determinada não apenas pelo grupo com funcionalidade ácida ou básica, mas por todos

os outros substituintes sobre a molécula, incluindo aqueles que são removidos no espaço para longe da funcionalidade ácida e básica.

A presente invenção refere-se, portanto, a um polímero formador de filme que contém, pendente à sua cadeia principal, um sal de (i) um grupo básico com primeiro pK_a do ácido conjugado de pelo menos 4,0 e (ii) um ácido orgânico com primeiro pK_a de 2,0 ou menos; em que o mencionado grupo básico é ligado covalentemente à cadeia principal de polímero.

"O primeiro pK_a do ácido orgânico" determina a resistência relativa do ácido e pode ser definido como o logaritmo negativo da constante de ionização ou dissociação aquosa do grupo mais ácido presente. O valor do primeiro pKa do ácido cai à medida que aumenta a resistência ácida.

O "ácido conjugado" é a forma protonada da base. O primeiro pK_a do ácido conjugado determina a resistência relativa da base e pode ser definido como o logaritmo negativo da constante de ionização ou dissociação aquosa do ácido conjugado do grupo mais básico presente. O valor do primeiro pKa do ácido conjugado aumenta à medida que aumenta a resistência da base.

O primeiro pKa do ácido e o primeiro pKa do ácido conjugado da base podem ser calculados a partir da distribuição de carga parcial e da capacidade de polarização atômica de micro espécies utilizando equações lineares ou não lineares empíricas. Um método apropriado foi descrito por Szegezdi e Csizmadia (*New Method for pKa Estimation*, apresentado em eCheminformatics, 10-14 de novembro de 2003), Szegezdi e Csizmadia (*Prediction of Dissociation Constants using Microconstants* (apresentado na Reunião Nacional da Sociedade Química Norte-Americana, 28 de março a abril de 2004, atualizado em quinze de abril de 2004) e Szegezdi e

Csizmadia (*A Method for Calculating pKa Values of Small and Large Molecules*; apresentado na Reunião de Primavera da Sociedade Química Norte-Americana, 25-29 de março de 2007).

O grupo básico possui um primeiro pK_a do ácido conjugado de pelo menos 4,0, preferencialmente pelo menos 5,0, de maior preferência pelo menos 6,0, de preferência ainda maior pelo menos 7,0 e, de preferência superior, pelo menos 8,0.

Exemplos de grupos básicos apropriados são grupos básicos que contêm nitrogênio ou fósforo, tais como as aminas, bases de nitrogênio heterocíclico e fosfinas que possuem primeiro pK_a do ácido conjugado de pelo menos 4,0. Os grupos básicos de maior preferência são grupos alquilamina tais como grupos trialquilamina e grupos dialquilamina e grupos piridina que possuem primeiro pK_a do ácido conjugado de pelo menos 4,0. Os grupos alquila desses grupos amina são preferencialmente pequenos, tais como grupos metila e/ou etila.

Conforme mencionado anteriormente, a resistência relativa da base é determinada não apenas pelo grupo com funcionalidade básica, mas por todos os demais substituintes na molécula, incluindo aqueles que são removidos para longe no espaço da funcionalidade base.

A partir do acima, segue-se que os grupos básicos deverão ser capazes de ser protonados. Grupos amônio quaternário, portanto, não são considerados grupos básicos ou seus ácidos conjugados.

O ácido orgânico possui primeiro pK_a de 2,0 ou menos, preferencialmente 1,0 ou menos, de maior preferência 0,0 ou menos, de preferência ainda maior -1,0 ou menos.

Ácidos sulfônicos orgânicos que contêm um grupo hidrocarboneto alifático, aromático ou aralquila e possuem primeiro pK_a de 2,0 ou menos são os ácidos orgânicos

preferidos para uso na presente invenção. Exemplos de ácidos sulfônicos orgânicos apropriados são ácido canforsulfônico, ácido benzenossulfônico, ácido p-toluenossulfônico, ácido ciclo-hexanossulfônico, ácido octanossulfônico, ácido butanossulfônico, ácido etanossulfônico, ácido metanossulfônico, ácido dodecilbenzenossulfônico, ácido dodecanossulfônico, ácido metilenossulfônico, ácido 2,4,6-tri-isopropilbenzenossulfônico e ácido betanaftilsulfônico. Alternativamente, o ácido orgânico que possui primeiro pKa de 10 2,0 ou menos pode ser um ácido que possui propriedades biocidas marinhas. Um exemplo de ácido orgânico apropriado que possui propriedades biocidas marinhas é um éster de ácido sulfúrico tal como ácido zостérico.

Conforme mencionado anteriormente, a resistência
 15 relativa do ácido é determinada não apenas pelo grupo com funcionalidade ácida, mas por todos os demais substituintes na molécula, incluindo aqueles que são removidos para longe no espaço da funcionalidade ácida.

O polímero conforme a presente invenção pode ser
 20 preparado por meio da polimerização de um sal monomérico derivado de um ácido orgânico que possui primeiro pKa de 2,0 ou menos e uma base polimerizável que possui primeiro pKa do ácido conjugado de pelo menos 4,0 ou uma mistura desses sais monoméricos, opcionalmente em combinação com um ou mais
 25 comonômeros.

A base polimerizável é preferencialmente um monômero olefinicamente insaturado que contém grupo básico tal como monômero de vinila ou (meta)acrilato. Exemplos de sais monoméricos apropriados são os sais de sulfonato 30 orgânico de (meta)acrilatos de dialquilaminoalquila, (meta)acrilamidas de dialquilaminoalquila e vinilpiridinas.

Exemplos de (meta)acrilatos de dialquilaminoalquila apropriados são (meta)acrilato de dimetilaminoetila,

(meta)acrilato de dietilaminoetila, (meta)acrilato de dimetilaminopropila e (meta)acrilato de dietilaminopropila; exemplos de (meta)acrilamidas de dialquilaminoalquila apropriadas são (meta)acrilamida de dimetiaminoetila, 5 (meta)acrilamida de dietilaminoetila, (meta)acrilamida de dimetilaminopropila e (meta)acrilamida de dietilaminopropila; exemplos de vinilpiridinas são 4-vinilpiridina e 2-vinilpiridina.

Afirma-se que o polímero conforme a presente 10 invenção é formador de filme, o que significa que, se for compreendido em uma composição de revestimento, ele pode formar parte do sistema aglutinante.

O polímero conforme a presente invenção é preferencialmente derivado de uma mistura de monômeros que 15 compreende pelo menos 5% molar, de maior preferência pelo menos 10% molar de um ou mais sais monoméricos. Preferencialmente, menos de 70% molar, de maior preferência menos de 60% molar dos monômeros dos quais o polímero é derivado são um sal monomérico.

20 Os monômeros que podem ser copolimerizados com o sal monomérico para formar um polímero conforme a presente invenção incluem diversos monômeros olefinicamente insaturados, tais como ésteres de acrilato ou metacrilato, ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, estireno e 25 triorganossilil ésteres olefinicamente insaturados.

Exemplos de ésteres de (meta)acrilato são 2 (meta)acrilato de metila, (meta)acrilato de etila, (meta)acrilato de butila, (meta)acrilato de 2-etil-hexila, (meta)acrilato de 2-hidroxietila, (meta)acrilato de ciclo-30 hexila, (meta)acrilato de metoxietila, monoalquil éter (meta)acrilato de polioxietileno glicol, tal como monometil éter metacrilato de polioxietileno (n=8) glicol e (meta)acrilato de isobornila.

Exemplos de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados são ácido acrílico, ácido metacrílico e ésteres com funcionalidade ácida ou amidas de ácido acrílico ou ácido metacrílico, tais como succinato de mono-2-(metacriloilóxi)etila, ftalato de mono-2-(metacriloilóxi)etila, ácido 2-acrilamidoglicólico e ácido 3-acrilamido-3-metilbutírico. O ácido carboxílico olefinicamente insaturado pode opcionalmente reagir, seja antes ou depois da polimerização, para formar um grupo 10 reativo à água do mar tal como um éster metálico do tipo descrito em WO 00/043460.

Exemplos de triorganossilil ésteres olefinicamente insaturados são ésteres de metacrilato e acrilato de triorganossilila, tais como (meta)acrilato de trimetilsilila, 15 (meta)acrilato de trietilsilila, (meta)acrilato de tri-n-propilsilila, (meta)acrilato de tri-isopropilsilila, (meta)acrilato de tri-n-butilsilila, (meta)acrilato de tri-isobutilsilila, (meta)acrilato de terc-butilsilila, 20 (meta)acrilato de tri-n-amilsilila, (meta)acrilato de tri-n-hexilsilila, (meta)acrilato de tri-n-octilsilila, (meta)acrilato de tri-n-dodecilsilila, (meta)acrilato de trifenilsilila, (meta)acrilato de tri-p-metilfenilsilila, 25 (meta)acrilato de tribenzilsilila, (meta)acrilato de dimetilfenilsilila, (meta)acrilato de dimetilciclo-hexila, (meta)acrilato de etildimetilsilila, (meta)acrilato de n-butildimetilsilila, (meta)acrilato de t-butildimetilsilila, 30 (meta)acrilato de di-isopropil-n-butilsilila, (meta)acrilato de n-octildi-n-butilsilila, (meta)acrilato de di-isopropilestearilsilila, (meta)acrilato de diciclohexilfenilsilila, (meta)acrilato de t-butildifenilsilila e (meta)acrilato de laurildifenilsilila.

Alternativamente, o polímero conforme a presente invenção pode ser preparado por meio da adição de um ácido

que possui primeiro pKa de 2,0 ou menos a um polímero derivado de uma base monomérica polimerizável que possui primeiro pKa do ácido conjugado de pelo menos 4,0 e, opcionalmente, um ou mais comonômeros. O polímero derivado da 5 base monomérica é preferencialmente formado com uma mistura de monômeros que compreende pelo menos 5% molar, de maior preferência pelo menos 10% molar de uma ou mais bases monoméricas. Preferencialmente, menos de 70% molar, de maior preferência menos de 60% molar dos monômeros dos quais é 10 derivado o polímero são uma base monomérica.

Exemplos de bases monoméricas apropriadas são (meta)acrilatos de dialquilaminoalquila, (meta)acrilamidas de dialquilaminoalquila e vinilpiridinas. Exemplos de (meta)acrilatos de dialquilaminoalquila apropriados são 15 (meta)acrilato de dimetilaminoetila e (meta)acrilato de dietilaminoetila; exemplos de (meta)acrilamidas de dialquilaminoalquila apropriadas são (meta)acrilamidas de dimetilaminoetila e (meta)acrilamidas de dietilaminoetila; exemplos de vinilpiridinas são 4-vinilpiridina e 2- 20 vinilpiridina.

Exemplos de comonômeros incluem os diversos monômeros olefinicamente insaturados tais como ésteres de acrilato ou metacrilato, ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, estireno e triorganossilil ésteres 25 olefinicamente insaturados, conforme mencionado acima com relação à copolimerização com os sais monoméricos.

A presente invenção também se refere ao uso do polímero conforme a presente invenção em composições de revestimento anti-incrustações. Essas composições de 30 revestimento podem conter um ingrediente que possui propriedades biocidas marinhas. Este ingrediente pode ser pigmentoso ou não pigmentoso. Pode ser utilizada uma mistura de ingredientes que possuem propriedades biocidas. Exemplos

de biocidas apropriados são biocidas metalíferos inorgânicos, tais como óxidos de cobre, tiocianato de cobre, bronze cobre, carbonato de cobre, cloreto de cobre, ligas de níquel e cobre; biocidas organometálicos, tais como zinco piritiona (o sal de zinco de 1-óxido de 2-piridinotiol), piritiona de cobre, bis (N-ciclo-hexildiazênio dióxi) cobre, zinco etileno-bis(ditiocarbamato) (ou seja, zineb), dimetil ditiocarbamato de zinco (ziram) e etilenobis(ditiocarbamato) de manganês em complexo com sal de zinco (ou seja, mancozeb);

5 e biocidas orgânicos, tais como formaldeído, monocloro-hidrato de dodecilguanidina, tiabendazol, N-tri-halometil tioftalimidas, tri-halometil tiosulfamidas, N-aril maleimidas tais como N-(2,4,6-triclorofenil) maleimida, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia (diuron), 2,3,5,6-

10 15 tetracloro-4-(metilsulfonil) piridina, 2-metiltio-4-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina, 4-óxido de 3-benzo[b]tienil-5,6-di-hidro-1,4,2-oxatiazina, 4,5-dicloro-2-(n-octil)-3-(2H)-isotiazolona, 2,4,5,6-

15 20 tetracloroisoftalonitrila, tolilfluanid, diclofluanid, carbamato de 3-iodo-2-propinilbutila, medetomidina, boranos tais como piridina trifenilborano, derivado de 2-trihalogenometil-3-halogeno-4-ciano pirrol substituído na posição 5 e, opcionalmente, na posição 1, tal como 2-(p-clorofenil)-3-ciano-4-bromo-5-trifluorometil pirrol, e uma 25 furanona, tal como 3-butil-5-(dibromometilideno)-2(5H)-furanona, bem como suas misturas.

Em uma realização preferida da presente invenção, a composição de revestimento contém um biocida metalífero inorgânico com base em cobre escassamente solúvel em 30 combinação com um ou mais biocidas orgânicos ou organometálicos. Em uma outra realização preferida da presente invenção, a composição de revestimento é essencialmente livre de biocidas metalíferos inorgânicos com

base em cobre.

A composição de revestimento anti-incrustações contém preferencialmente o polímero conforme a presente invenção em uma quantidade de pelo menos 3% em peso, preferencialmente pelo menos 6% em peso, de maior preferência pelo menos 10% em peso. Geralmente está presente em uma quantidade de, no máximo, 60% em peso, preferencialmente no máximo 50% em peso e, de maior preferência, no máximo 45% em peso.

10 A quantidade total de ingredientes que possuem propriedades biocidas para organismos aquáticos é de preferencialmente 0,1 a 70% em peso, de maior preferência de 1 a 60% em peso, de preferência ainda maior de 2 a 55% em peso, com base no peso total da composição de revestimento.

15 Além de um ingrediente que possui propriedades biocidas marinhas, a composição de revestimento pode conter (outros) pigmentos. Pigmentos que são reativos com água do mar ou nela solúveis, tais como óxido de zinco ou gesso, por exemplo, ou pigmentos que não são reativos com água do mar e 20 podem ser altamente insolúveis em água do mar (solubilidade abaixo de 0,5 partes por milhão em peso), tais como dióxido de titânio, óxido férrico ou um pigmento orgânico tal como ftalocianina ou pigmento azo. Esses pigmentos altamente insolúveis são preferencialmente utilizados em menos de 60% 25 em peso do teor total de pigmento da tinta, de preferência superior menos de 40%.

A composição de revestimento anti-incrustações pode compreender adicionalmente um material de breu como material aglutinante adicional. A razão entre o material aglutinante de breu e o polímero conforme a presente invenção influencia a resistência do filme de tinta e/ou a erosão controlada da matriz de tinta com base em breu.

Segundo uma realização preferida da presente

invenção, a composição de revestimento anti-incrustações que compreende o material de breu e o polímero conforme a presente invenção em razão em peso de pelo menos 1:99, de maior preferência pelo menos 5:95, de preferência ainda maior pelo menos 25:75 e, de preferência superior, pelo menos 35:65. A razão em peso entre breu e o polímero conforme a presente invenção preferencialmente é de não mais de 99:1, de maior preferência não mais de 80:20.

O material de breu é preferencialmente breu, mais especificamente breu de madeira ou, alternativamente, breu de tall ou breu de goma. O principal componente químico de breu é ácido abiético. O breu pode ser de qualquer um dos graus vendidos comercialmente, preferencialmente o vendido como breu WW (branco água). O material de breu pode ser alternativamente um derivado de breu, tal como um breu maleinizado ou fumarizado, breu hidrogenado, breu formilado ou breu polimerizado, ou um sal metálico de breu tal como rosinato de cálcio, magnésio, cobre ou zinco.

Além disso, a composição de revestimento anti-incrustações pode compreender um polímero formador de filme insolúvel em água não hidrolisante (B). Esse polímero formador de filme insolúvel em água não hidrolisante (B) pode ser, por exemplo, um polímero de vinil éter (tal como um pôli(vinil alquil éter), como polivinil isobutil éter) ou um copolímero de um vinil alquil éter com acetato de vinila ou cloreto de vinila, um polímero de éster de acrilato tal como um homopolímero ou copolímero de um ou mais acrilatos ou metacrilatos de alquila que contêm preferencialmente de um a seis átomos de carbono no grupo alquila e podem conter um comonômero tal como acrilonitrila ou estireno e um polímero de acetato de vinila tal como acetato de polivinila ou copolímero de acetato de vinila e cloreto de vinila. Outros exemplos de polímeros (B) apropriados são resinas de

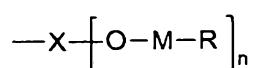
alquídeos modificadas, polímeros epóxi, epóxi ésteres, epóxi uretanos, poliuretanos, óleo de linhaça, óleo de mamona, óleo de soja e derivados desses óleos, bem como copolímeros que contêm cloreto. O polímero (B) pode ser alternativamente uma poliamina, particularmente uma poliamida que possui efeito plastificante tal como poliamida de um dímero de ácido graxo ou a poliamida vendida com a marca comercial "Santiciser".

O polímero (B) encontra-se preferencialmente presente na composição de revestimento anti-incrustações em quantidade de menos de 99% em peso do teor total de aglutinante da composição de revestimento, de maior preferência menos de 75% e, de preferência superior, menos de 65%.

Em uma outra realização, a composição de revestimento anti-incrustações pode compreender um ou mais polímeros formadores de filme (C) que são reativos em água, levemente hidrossolúveis ou sensíveis em água, mas que são livres de grupos pendentes da sua cadeia principal, que são um sal de (i) um grupo básico com primeiro pK_a do ácido conjugado de pelo menos 4 e (ii) um ácido orgânico com primeiro pK_a de 2,0 ou menos.

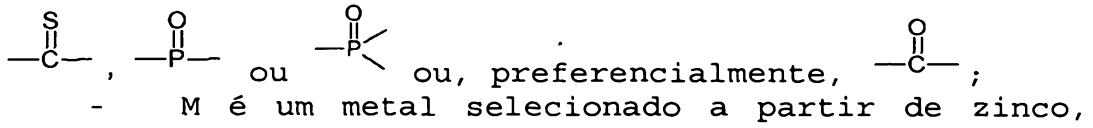
O polímero (C) encontra-se preferencialmente presente na composição de revestimento anti-incrustações em quantidade de menos de 99% em peso do teor total de aglutinante da composição de revestimento, de maior preferência menos de 75% e, de preferência superior, menos de 65%.

Um exemplo de polímero (C) apropriado é um polímero conforme descrito em WO 00/043460, que possui uma cadeia principal acrílica que contém pelo menos um grupo terminal com a fórmula:



em que:

- X representa:

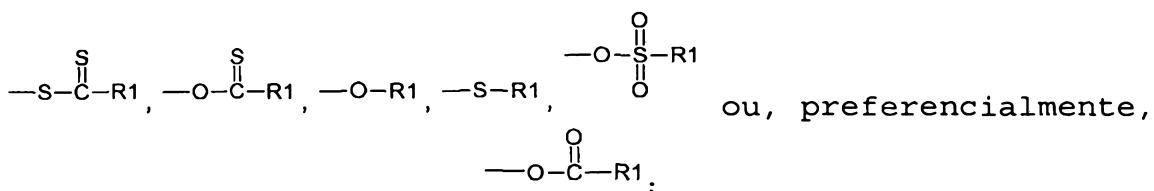


- M é um metal selecionado a partir de zinco, telúrio ou, preferencialmente, cobre;

5

- n é um número inteiro de 1 a 2; e

- R representa um resíduo orgânico selecionado a partir de



em que R1 é um resíduo orgânico monovalente.

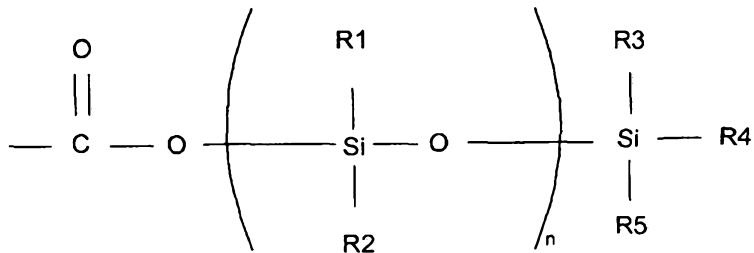
Um outro exemplo de polímero (C) apropriado é um

10 polímero formador de filme com funcionalidade ácida, cujos grupos ácidos são bloqueados por grupos de amônio quaternário ou grupos de fosfônio quaternário, conforme descrito em WO 02/02698, ou por aminas orgânicas, preferencialmente que contêm um grupo hidrocarboneto alifático que contém de oito a
15 25 átomos de carbono, conforme descrito em EP 0.529.693.

Um exemplo adicional de um polímero (C) apropriado é um polímero que compreende grupos de amônio quaternário e/ou grupos de fosfônio quaternário ligados (pendentes) à cadeia principal do polímero, em que os mencionados grupos 20 amônio quaternário e/ou grupos fosfônio quaternário são neutralizados ou, em outras palavras, bloqueados ou tampados por contraíons que consistem do resíduo aniónico de um ácido que contém um grupo hidrocarboneto alifático, aromático ou alcarila que compreende pelo menos seis átomos de carbono.
25 Esses sistemas são descritos em WO 04/018533.

Um exemplo adicional de um polímero (C) apropriado é um copolímero de siliol éster que compreende pelo menos uma

cadeia lateral que contém pelo menos um grupo terminal, conforme descrito em WO 05/005516. Esse polímero contém pelo menos uma cadeia lateral que contém pelo menos um grupo terminal conforme a fórmula:



em que n é 0 ou um número inteiro de 1 a 50 e R₁, R₂, R₃, R₄ e R₅ são independentemente selecionados a partir do grupo que consiste de alquila C₁₋₂₀ opcionalmente substituído, alcóxi C₁₋₂₀ opcionalmente substituído, arila opcionalmente substituído e arilóxi opcionalmente substituído. Preferencialmente, pelo menos um dos grupos R_{1-R₅} no copolímero de silil éster é metila, isopropila, n-butila, isobutila ou fenila. De maior preferência, n é 0 e R₃, R₄ e R₅ são idênticos ou diferentes e representam isopropila, n-butila ou isobutila.

Esse polímero pode ser obtido por meio da copolimerização de um ou mais monômeros vinila polimerizáveis com um ou mais monômeros que compreendem uma ou mais ligações duplas olefínicas e um ou mais dos grupos terminais descritos acima.

Outros exemplos de polímeros (C) apropriados são polivinil metil éter, polivinil etil éter, resinas de alquídeos, resinas de alquídeos modificadas, poliuretanos, resinas de poliéster saturado e póli-N-vinil pirrolidonas.

A composição de revestimento anti-incrustações pode conter adicionalmente um solvente, tal como um hidrocarboneto aromático como xileno, tolueno ou trimetilbenzeno, um álcool tal como n-butanol, um álcool de éter tal como butoxietanol

ou metoxipropanol, um éster tal como acetato de butila ou acetato de isoamila, um éter-éster tal como acetato de etoxietila ou acetato de metoxipropila, uma cetona tal como metil isobutil cetona ou metil isoamil cetona, um hidrocarboneto alifático tal como destilado branco ou uma mistura de dois ou mais destes solventes. Alternativamente, a composição de revestimento anti-incrustações pode ser com base em água.

A composição de revestimento anti-incrustações pode incluir adicionalmente um plastificante não polimérico. Esse plastificante pode estar presente, por exemplo, em até 50% em peso com base no peso total do polímero, de preferência superior pelo menos 10% e até 35% em peso com base no peso total do polímero. Exemplos desses plastificantes são ésteres de ftalato tais como ftalato de dibutila, ftalato de butil benzila ou ftalato de dioctila, triésteres de fosfato tais como fosfato de tricresila ou tris(isopropil)fenila ou parafinas cloradas.

A composição de revestimento anti-incrustações pode conter adicionalmente outros aditivos, tais como espessantes convencionais, particularmente tixotropos tais como sílica, bentonita ou uma cera de poliamida e/ou estabilizantes, tais como zeólitos ou aminas alifáticas ou aromáticas, tais como desidroabietilamina.

25 Exemplos

Procedimentos gerais:

Preparação de polímero:

A um recipiente de reação de polimerização contendo cerca de 350 g de uma mistura de 1:1 xileno:butanol a 85 °C, adicionou-se, ao longo de três horas e meia com agitação mecânica, uma solução de monômeros que consiste de 0,47 moles de um sal monomérico em 200 g (1:1) de xileno:butanol, 0,94 moles de metacrilato de isobornila, 0,94 moles de metacrilato

de n-butila e 0,0235 moles de iniciador 2,2'-azodi(2-metilbutironitrila) (AMBN). Após o término da adição da solução, a temperatura subiu para 95 °C e adicionou-se uma quantidade de amplificação de AMBN (0,0117 moles). A reação 5 foi mantida sob essa temperatura por duas horas adicionais. Após resfriamento, a solução de produto de polímero foi colocada em um recipiente de armazenagem.

Formulação de tinta:

Os polímeros foram formulados em tintas anti-incrustação contendo cerca de 33% em peso da solução de polímero, cerca de 43% em peso de biocida que contém cobre, cerca de 12% em peso de óxido de zinco, cerca de 5% em peso de solvente (xileno) e 7% em peso de outros pigmentos, dispersantes e tixotropos. As tintas foram fabricadas 15 utilizando métodos de dispersão em alta velocidade.

Exemplo Comparativo A

Neste exemplo, um polímero que contém o sal de uma base forte e um ácido fraco foi preparado conforme o procedimento geral descrito acima. O sal monomérico utilizado 20 para preparar o polímero foi o sal da base forte dimetilaminopropil metacrilamida (primeiro pKa 9,30) e o componente ácido fraco é ácido palmítico (pKa 4,95).

Este sal monomérico foi preparado por meio da dissolução de 80 g (0,47 moles) de dimetilaminopropil 25 metacrilamida em 300 g de metanol em um frasco com fundo abaulado e dois gargalos de dois litros agitado. A ele, adicionou-se ácido palmítico em pó (120,49 g, 0,47 moles). A suspensão resultante foi agitada à temperatura ambiente por uma noite e ocorreu dissolução do ácido palmítico à medida 30 que se processava a formação de sal. O líquido incolor resultante foi filtrado por gravidade para remover qualquer particulado residual e o solvente foi removido sob pressão reduzida. NMR ¹H confirmou a formação quantitativa do

monômero desejado. O líquido viscoso resultante foi utilizado sem nenhuma purificação adicional.

O sal monomérico foi analisado utilizando espectroscopia de infravermelho (IR) (análise de amostra sólida utilizando espetrômetro infravermelho Avatar 360 com ligação ATR diamante Golden Gate). Uma característica de absorção de ácido palmítico livre (estiramento de carbonila, cerca de 1700 cm^{-1}) está presente no espectro desse material, que indica formação de sais incompleta.

A solução de polímero que foi preparada utilizando esse sal monomérico continha um teor de não voláteis de 49% em peso, conforme determinado pela perda de peso de amostras em triplicado secas a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 75 minutos.

A viscosidade da solução de polímero foi medida em 4,85 Poises a $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando um viscometro de cone e placa Brookfield.

Conduziu-se determinação do peso molecular do polímero utilizando chromatografia de exclusão de tamanhos (SEC) combinada com detecção tripla e os pesos moleculares absolutos foram calculados por meio de detecção de difusão de luz (LS). O polímero apresentou peso molecular numérico médio (M_n) de 31000, peso molecular ponderal médio (M_w) de 89000 e polidispersão ($D = M_w/M_n$) de 2,9.

Foi formulada uma tinta com esse polímero conforme o procedimento geral descrito acima. A estabilidade química da tinta foi determinada por meio de medição da viscosidade da tinta (viscometro de cone e placa Brookfield a $23\text{ }^{\circ}\text{C}$) e granulometria (medição Hegman) em intervalos (até seis meses) para amostras em duplicata armazenadas a $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a $45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os resultados são exibidos na Tabela 1 abaixo.

Como se pode observar nesta tabela, a viscosidade permaneceu essencialmente constante ao longo da duração do teste, mas observou-se uma rápida redução da granulometria em

amostras armazenadas a 23 °C e a 45 °C. Após um período de apenas um mês, a granulometria das amostras duplicadas havia aumentado de um valor medido de < 40 µm após a fabricação para > 100 µm. No ponto de determinação de dois meses, 5 observou-se redução da granulometria das duas amostras abaixo do nível mínimo registrável de 150 µm.

Imagens de microscopia ótica de filme de tinta seca após armazenagem por dois meses a 45 °C da tinta úmida demonstraram claramente a formação de material sólido 10 mediante armazenagem, resultando na redução observada da granulometria. Exames adicionais do sólido cristalino por meio de espectroscopia de transmissão de IR indicaram a presença de palmitato de zinco.

Formulou-se a hipótese de que, como resultado da natureza fracamente ácida do ácido palmítico utilizado na síntese do sal monomérico, forma-se equilíbrio composto do produto de sal, a base forte constituinte e os materiais de partida fracamente ácidos. Como resultado, o ácido palmítico 15 livre é facilmente disponível para passar por reação com qualquer íon metálico disponível ou sal presente na composição de tinta. No caso exemplificado, o palmitato de zinco detectado é formado em consequência da reação entre o pigmento óxido de zinco e o ácido palmítico livre; em que a solubilidade do complexo de zinco é tal que se cristaliza a 20 partir dos meios de tinta mediante armazenagem.

Imersão de um painel de teste pintado nas águas de Newton Ferrers (sudoeste da Inglaterra) resultou em cobertura de 81% do painel sem microincrustações.

Exemplo 1

30 Neste exemplo, um polímero que contém um sal de base forte e um ácido forte foi preparado conforme o procedimento geral descrito acima. O sal monomérico utilizado na preparação do polímero foi o sal da base forte

dimetilaminopropil metacrilamida (primeiro pKa 9,30) e o ácido forte ácido dodecilbenzenossulfônico (pKa -1,84).

Este sal monomérico foi preparado por meio da dissolução de 80 g (0,47 moles) de dimetilaminopropil metacrilamida em 300 g de metanol em um frasco com fundo abaulado e dois gargalos de dois litros agitado. A ele, adicionou-se por uma hora uma solução de ácido dodecilbenzenossulfônico (153,42 g, 0,4699 moles) em 1:1 (peso:peso) xileno:butanol (100 g). A solução resultante foi agitada por um período adicional de uma hora. NMR ¹H confirmou a formação quantitativa do sal monomérico desejado. O líquido viscoso resultante foi utilizado sem purificação adicional.

O sal monomérico foi analisado utilizando 15 espectroscopia de infravermelho (IR) (análise de amostras sólidas utilizando espetrômetro infravermelho Avatar 360 com conexão Golden Gate diamante ATR).

As absorções características de ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) a 900, 1100 e 1600 cm⁻¹ foram 20 ausentes do espectro de IR do sal monomérico que, no seu lugar, exibiu quatro absorções distintas de 1000 a 1200 cm⁻¹ que são características de sais de sulfonato. A adição de DBSA em excesso a essa amostra resultou no surgimento dessas absorções características de DBSA livre (900, 1100 e 1600 cm⁻¹). Esta evidência sustenta a teoria de que ocorre formação 25 completa de sais mediante reação de uma base forte e um ácido forte.

A solução de polímero que foi preparada utilizando esse sal monomérico continha teor de voláteis de 51% em peso, 30 conforme determinado pela perda de peso de amostras em triplicado secas a 105 °C por 75 minutos.

A viscosidade da solução de polímero foi medida em 8,54 Poises a 23 °C utilizando um viscometro de cone e placa

Brookfield.

Conduziu-se determinação do peso molecular do polímero utilizando cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) combinada com detecção tripla e os pesos moleculares absolutos foram calculados por meio de detecção de difusão de luz (LS). O polímero apresentou M_n de 26000, M_w de 58000 e polidispersão ($D = M_w/M_n$) de 2,2.

Foi formulada uma tinta com esse polímero conforme o procedimento geral descrito acima. A estabilidade química da tinta foi determinada medindo-se a viscosidade da tinta (viscômetro de cone e placa Brookfield a 23 °C) e granulometria (medição Hegman) em intervalos (até seis meses) para amostras em duplicata armazenadas a 23 °C e a 45 °C. Os resultados são exibidos na Tabela 1 abaixo.

Como se pode observar nessa tabela, a tinta conforme o Exemplo exibiu redução apenas moderada da granulometria de <40 µm após a fabricação para <80 µm durante o primeiro mês de armazenagem a 23 °C e a 45 °C e a granulometria foi estável a seguir ao longo do resto do período de teste de seis meses. A viscosidade da tinta também foi essencialmente constante mediante armazenagem ao longo desse período de teste a 23 °C e a 45 °C.

Além disso, a tinta armazenada resultou na formação de filmes macios sem observação de protuberâncias cristalinas, o que leva à conclusão de que a combinação de base forte e ácido forte leva a reação completa mediante formação de sais de monômero. A tinta resultante é quimicamente estável mediante armazenagem, ao contrário da tinta do Exemplo Comparativo A.

Imersão de um painel de teste pintado nas águas de Newton Ferrers (sudoeste da Inglaterra) ao mesmo tempo em que a tinta do Exemplo Comparativo A resultou em cobertura de 55% do painel com microincrustações, o que leva à conclusão de

que o polímero conforme a presente invenção melhora o comportamento anti-incrustações de tintas em comparação com o polímero do Exemplo Comparativo A.

Tabela 1

Tempo (meses)	Tinta do Ex. Comp. A Armazenagem a 23 °C		Tinta do Ex. 1 Armazenagem a 23 °C	
	Viscosidade (P)	Granulometria (μm)	Viscosidade (P)	Granulometria (μm)
0	4,72	<40	6,40	<40
1	4,69	>100	6,75	<80
2	4,94	>150	6,62	<80
3	5,16	>150	6,49	<80
6	4,38	>150	6,10	<80
	Tinta do Ex. Comp. A Armazenagem a 45 °C		Tinta do Ex. 1 Armazenagem a 45 °C	
	Viscosidade (P)	Granulometria (μm)	Viscosidade (P)	Granulometria (μm)
0	4,72	<40	6,40	<40
1	4,81	>100	7,17	<80
2	4,98	>150	6,58	<80
3	5,08	>150	6,43	<80
6	4,59	>150	6,41	<80

Exemplo 2 e Exemplos Comparativos B-E

Em um esforço para ilustrar adicionalmente a relação entre pK_a ácido e base e a estabilidade do polímero resultante, diversos sais monoméricos foram preparados e analisados por meio de métodos espectroscópicos.

Cada um dos sais monoméricos foi preparado por meio de mistura dos materiais de partida ácidos/básicos constituintes em metanol sob concentração de 1,968 M. Após a adição dos materiais de partida ácidos/básicos, a mistura foi agitada à temperatura ambiente por 24 horas. O sal monomérico foi isolado em seguida por meio de evaporação do solvente.

Exemplo 2

Monômero composto de base forte e ácido forte.

A amina monomérica que constitui a base forte neste exemplo é dimetilaminoetil metacrilamida (DMAEMA; primeiro pK_a 8,42) e o componente ácido forte é ácido

dodecilbenzenossulfônico (DBSA; pKa -1,84). Evoluiu calor durante a mistura, indicando um processo de reação exotérmica.

As absorções características de ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) a 900, 1100 e 1600 cm⁻¹ foram ausentes do espectro de IR do sal monomérico que, por sua vez, exibiu quatro absorções distintas entre 1000 e 1200 cm⁻¹ que são características de sais de sulfonato.

Conduziu-se espectroscopia NMR ¹H sobre uma solução de CDCl₃ do sal monomérico (0,0827 M). Observou-se alteração dos picos associados a ressonâncias para os dois grupos CH₂ presentes na porção DMAEMA abaixo no fluxo no espectro desta amostra em comparação com o espectro de referência do material de partida DMAEMA (CH₂-CH₂-NMe₂ δ 4,25 alterado para δ 4,6 e CH₂-CH₂-NMe₂ δ 2,6 alterado para δ 3,5). Além disso, essas duas ressonâncias apareceram na forma de trios simples no espectro do material de partida DMAEMA, enquanto foram observados padrões de divisão mais complexos para cada ressonância no espectro do sal monomérico. Isso é atribuído à mudança do ambiente químico das ressonâncias de CH₂ como resultado da protonação completa da porção de NMe₂ vizinha. Isso indica a formação completa de sais.

Exemplo Comparativo B

Monômero composto de base forte e ácido fraco.

A amina monomérica que constitui a base forte neste exemplo é dimetilaminoetil metacrilamida (DMAEMA) (primeiro pKa 8,42) e o componente ácido fraco é ácido palmítico (pKa 4,95).

Uma característica de absorção de ácido palmítico livre (estiramento carbonila, cerca de 1700 cm⁻¹) está presente no espectro de IR desse material, que indica a formação incompleta de sais.

Espectroscopia de NMR ¹H foi conduzida sobre uma

solução de CDCl_3 do monômero (0,0827 M). Os picos associados a ressonâncias para os dois grupos CH_2 presentes na porção DMAEMA foram observados novamente comutando abaixo no fluxo no espectro dessa amostra em comparação com o espectro de referência do material de partida DMAEMA ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NMe}_2$ δ 4,25 alterado para δ 4,35 e $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NMe}_2$ δ 2,6 alterado para δ 2,8). A magnitude da alteração química associada às duas ressonâncias foi, entretanto, notadamente menor neste caso que o observado no espectro do Exemplo 2. Além disso, essas duas ressonâncias surgiram como trios simples (como no caso do espectro do material de partida DMAEMA) e não exibiram a estrutura fina observada no espectro do Exemplo 2. As observações anteriores sugerem a formação de sais incompleta neste caso e indicam a presença dos dois materiais de partida e do produto de sal com base em ácido em equilíbrio dinâmico.

Exemplo Comparativo C

Monômero composto de base forte e ácido fraco.

A amina monomérica que constitui a base forte neste exemplo é dimetilaminopropil metacrilamida (DMAPMA; primeiro pKa 9,30) e o componente ácido fraco é ácido hexânóico (pKa 5,09). Evoluiu calor durante a mistura, o que indica um processo de reação exotérmica.

Espectroscopia de IR exibiu clara absorção a 1700 cm^{-1} , característica de ácido hexânóico livre. Isso indica formação de sais incompleta.

Exemplo D

Monômero composto de base fraca e ácido forte.

A amina monomérica que constitui a base fraca neste exemplo é N-vinil-2-pirrolidona (NVP; pKa 0,07) e o componente ácido forte é ácido dodecilbenzenossulfônico (pKa -1,84).

Evoluiu calor durante a mistura, o que indica um processo de reação exotérmica.

Absorções de IR características de ácido dodecilbenzenossulfônico não reagido livre (900, 1100 e 1600 cm⁻¹) foram claramente presentes no espectro desta amostra. Novamente, isso indica formação de sais incompleta.

5

Exemplo E

Monômero composto de base fraca e ácido fraco.

A amina monomérica que constitui a base fraca neste exemplo é N-vinil-2-pirrolidona (NVP; pKa 0,07) e o componente ácido fraco é ácido palmítico (pKa 4,95).

10

Observou-se que, mediante a adição de ácido palmítico à solução de NVP metanólico, a dissolução deixou de ocorrer e nenhuma alteração de temperatura observável foi notada. Destas observações, concluiu-se que não teve lugar nenhuma formação de sal.

REIVINDICAÇÕES

1. POLÍMERO FORMADOR DE FILME, caracterizado pelo fato de que contém pendente à sua cadeia principal, um sal de (i) um grupo básico com primeiro pK_a do ácido conjugado de 5 pelo menos 4,0 e (ii) um ácido orgânico com primeiro pK_a de 2,0 ou menos; em que o mencionado grupo básico é ligado covalentemente à cadeia principal de polímero.

2. POLÍMERO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o primeiro pK_a do ácido 10 conjugado do grupo básico é de pelo menos 8,0.

3. POLÍMERO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o primeiro pK_a do ácido orgânico é de menos de 0,0.

4. POLÍMERO, de acordo com qualquer uma das 15 reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o mencionado grupo básico contém nitrogênio ou fósforo.

5. POLÍMERO, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o grupo básico é uma trialquilamina, dialquilamina ou base de nitrogênio 20 heterocíclico.

6. POLÍMERO, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o ácido é um ácido sulfônico que contém um grupo hidrocarboneto alifático, aromático ou aralquila.

25 7. PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UM POLÍMERO FORMADOR DE FILME, tal como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de que compreende a etapa de polimerização de monômeros, em que ao menos parte dos mencionados monômeros é de sais monoméricos 30 derivados de um ácido orgânico que possui primeiro pK_a de 2,0 ou menos e uma base polimerizável que possui primeiro pK_a do ácido conjugado de pelo menos 4,0.

8. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 7,

caracterizado pelo fato de que 5 a 70% molar dos mencionados monômeros são sais monoméricos derivados de um ácido orgânico que possui um primeiro pK_a de 2,0 ou menos e uma base polimerizável que possui primeiro pK_a do ácido conjugado de 5 pelo menos 4,0.

9. PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UM POLÍMERO FORMADOR DE FILME, tal como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de que compreende a etapa de adição de um ácido orgânico que possui 10 um primeiro pK_a de 2,0 ou menos a um polímero derivado de monômeros, em que pelo menos parte dos mencionados monômeros são bases monoméricas que possuem primeiro pK_a do ácido conjugado de pelo menos 4,0.

10. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 9, 15 - caracterizado pelo fato de que 5 a 70% molar dos mencionados monômeros são bases monoméricas que possuem primeiro pK_a do ácido conjugado de pelo menos 4,0.

11. COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO ANTI-INCUSTAÇÕES, caracterizado pelo fato de que compreende um polímero, tal 20 como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, é um ingrediente que possui propriedades biocidas marinhas.

12. COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO ANTI-INCUSTAÇÕES, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente um material de breu.

25 13. USO DE UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO ANTI-INCUSTAÇÕES, tal como definido em qualquer uma das reivindicações 11 ou 12, para proteção de estruturas feitas pelo homem imersas em água tais como cascos de navios, bóias, plataformas de perfuração, estruturas de produção de óleo e 30 canos.