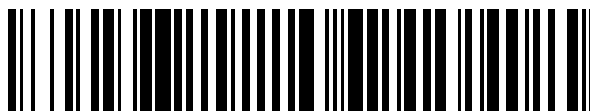


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 623**

51 Int. Cl.:

C09D 5/16 (2006.01)

C07D 211/80 (2006.01)

C07D 211/82 (2006.01)

C07D 211/90 (2006.01)

C07D 211/86 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2009 E 09747190 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2013 EP 2285776**

54 Título: **Estabilización de trifenilboro-piridina**

30 Prioridad:

13.05.2008 US 52936 P

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

07.05.2013

73 Titular/es:

**INVISTA TECHNOLOGIES S.À.R.L. (100.0%)
Zweigniederlassung St. Gallen,
Kreuzackerstrasse 9
9000 St. Gallen, CH**

72 Inventor/es:

AMEY, RONALD L.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 402 623 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

Estabilización de trifenilboro-piridina

Referencia a solicitudes relacionadas

5 La presente solicitud reclama el beneficio de prioridad con respecto a la solicitud provisional N° 61/052,936 presentada el 13 de mayo de 2008.

Campo de la invención

La invención se refiere al uso del radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oxi ("TEMPO") como estabilizante para la trifenilboro-piridina ("TPBP"), usada como biocida en revestimientos antiincrustaciones marinas basados en disolvente.

Antecedentes de la invención

10 Se sabe que la trifenilboro-piridina es un biocida eficaz para diversas aplicaciones, en particular en revestimientos antiincrustaciones marinas comercialmente valiosos. Véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 3,211,679, la publicación de patente de EE.UU. N° 2007/0299259, la patente de EE.UU. N° 7,045,560 y los documentos JP 08-052908. El documento WO 2007/149952 divulga un procedimiento para producir partículas esféricas sólidas de TPBP.

15 Dichos revestimientos antiincrustaciones basados en disolvente generalmente contienen xileno o disolventes aromáticos similares, usan diversos sistemas de resina de acrilato para formar la base del revestimiento y contienen uno o más biocidas, tales como TPBP, que, preferentemente, deben permanecer activos y estables durante largos periodos de almacenamiento, en particular a temperaturas elevadas. Existen algunas indicaciones en la literatura publicada de que, en determinadas condiciones, la TPBP puede generar niveles bajos de benceno. Por ejemplo, en el Handbook of Environmental Chemistry, Hutzinger, Editor-in-Chief, Vol. 5, Ioannis K. Konstantinou, Volume Editor, Antifouling Paint Biocides, pp.194-195, Springer-Verlag, Berlín, Heidelberg, 2005 se afirma que la fotodegradación del TPBP había sido estudiada por Amey y Waldron en agua marina artificial aireada usando irradiación UV. La fotodegradación del TPBP y los fotoproductos intermedios primarios de los ácidos de mono y difenilboro era rápida. También se observaron subproductos secundarios, piridina, fenol y benceno.

20 Nasvadba y col., en la publicación de patente de EE.UU. N° 2007/0225397, proponen el uso de radicales de nitroxilo estables altamente impedido estéricamente, definido por las formulas específicas, como estabilizantes internos para resinas curables por UV. Se ha definido que el término "altamente impedido estéricamente" significa que los radicales nitroxilo anulares de las fórmulas están más impedidos que los radicales nitroxilo anulares que tienen 4 grupos metilo en la posición alfa del átomo N, por ejemplo más impedidos que TEMPO (radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oxi). Nasvadba y col. también indican que el documento WO01/42313 propone el uso de radicales nitroxilo impedido estéricamente, tales como TEMPO, para la estabilización de las resinas curables por UV.

25 Warnez, patente de EE.UU. N° 4.303.444, propuso un procedimiento para inhibir la formación de benceno en pinturas antiincrustaciones basadas en resinas, añadiendo a las pinturas óxido o hidróxido de trialkilestaño.

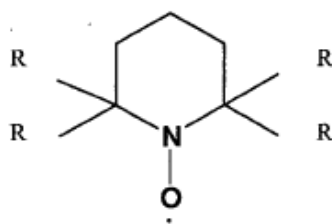
Sumario de la invención

30 Cuando un revestimiento antiincrustaciones basado en disolvente que contiene trifenilboro-piridina (TPBP) se expone a almacenamiento prolongado, particularmente en un recipiente cerrado, cabe esperar que se pueda generar benceno durante un periodo de tiempo. Normalmente el revestimiento se usa para aplicaciones marinas, es decir para revestir superficies de barcos o naves similares sumergidas en agua. Sin desear quedar ligado a teoría de operabilidad alguna, se cree que es probable que la generación de benceno reduzca la eficacia del TPBP como biocida y pueda crear un posible riesgo de exposición laboral durante la aplicación del revestimiento, por ejemplo en un astillero. Además, debido a problemas normativos, es ventajoso mantener la concentración de benceno en un recipiente que contenga dicho revestimiento a o por debajo de aproximadamente 0,1 % en volumen. Por tanto, es deseable un nivel máximo de aproximadamente 0,1 % en benceno en el espacio de vapor o aéreo de un recipiente de almacenamiento que contiene un sistema de revestimiento que incluye TBCP desde el punto de vista tanto normativo como de la seguridad de un trabajador.

Por tanto, sería ventajoso proporcionar un medio para mantener la concentración de benceno en un recipiente cerrado que contenga dicho revestimiento antiincrustaciones a aproximadamente 0,1 % en volumen o menor.

50 Podría haberse previsto que cualquiera de los estabilizantes conocidos en la técnica anterior para uso en la estabilización de sistemas de revestimiento y sus aditivos funcionaría sustancialmente igual de bien en presencia de TPBP o biocidas similares. No obstante, el inventor ha descubierto sorprendentemente que un radical nitroxilo impedido estéricamente radical 2,2,6,6,-tetrametilpiperidinil-1-oxi de la fórmula 1, dada a continuación, en la que cada R es un grupo metilo (TEMPO), es el único estabilizante que proporciona el nivel necesario de estabilización

requerido para cumplir el nivel máximo de aproximadamente 0,1 % en volumen de generación de benceno durante el almacenamiento extendido de una formulación de revestimiento que incluye TPBP.



Fórmula 1

5 Por tanto, la adición de TEMPO a dichos sistemas de revestimiento minimiza o elimina la generación de benceno.

En un aspecto, la invención está dirigida a un procedimiento para estabilizar la trifenilboro-piridina en un revestimiento antiincrustaciones basado en un disolvente. El procedimiento comprende añadir al revestimiento de aproximadamente 0,04 por ciento en peso a aproximadamente 0,40 % en peso, en base a la cantidad total de la trifenilboro-piridina, de un radical nitroxilo impedido estéricamente de fórmula 1.

10 En otro procedimiento, la invención está dirigida a una composición de revestimiento antiincrustaciones basada en disolvente que comprende trifenilboro-piridina y aproximadamente 0,04 por ciento en peso a aproximadamente 0,40 % en peso, en base a la cantidad total de la trifenilboro-piridina, de un radical nitroxilo impedido estéricamente de fórmula 1.

15 En el presente documento también se divulga un procedimiento de controlar el contenido de benceno en un recipiente que contiene una composición de revestimiento antiincrustaciones basada en disolvente que comprende trifenilboro-piridina. Este procedimiento comprende añadir a la composición de revestimiento de aproximadamente 0,04 a aproximadamente 0,40 % en peso, en base a la cantidad total de la trifenilboro-piridina, de un radical nitroxilo impedido estéricamente de fórmula 1.

20 En el presente documento también se divulga un recipiente que incluye una composición de revestimiento antiincrustaciones que comprende trifenilboro-piridina. La composición de revestimiento comprende de aproximadamente 0,04 a aproximadamente 0,40 % en peso del radical nitroxilo impedido estéricamente de fórmula 1 en base a la cantidad total de la trifenilboro-piridina en la composición. El espacio aéreo en el recipiente incluye no más de aproximadamente 0,1 %, tal como 0,1 % en volumen de benceno.

25 La invención proporciona un medio de estabilizar el TPBP en formulaciones de revestimientos durante el almacenamiento prolongado a temperaturas elevadas.

Normalmente, las composiciones de revestimiento se usan para aplicaciones marinas.

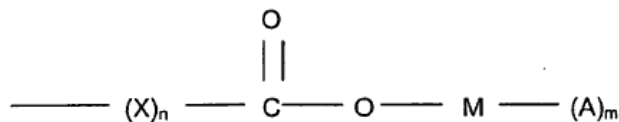
Descripción detallada

30 En la presente solicitud, siempre que una composición o un grupo de elementos está precedida de la frase de transición "que comprende", se entiende que también contempla la misma composición o grupo de elementos con las expresiones de transición "que consiste esencialmente en", "que consiste", "seleccionado del grupo que consiste en" o "es" precedente a la cita de la composición o elementos y viceversa.

35 Se entiende que todos los valores numéricos en esta divulgación están modificados por "aproximadamente". Se entiende que todas las formas en singular de los ingredientes, sustancias químicas, composiciones u otros componentes descritos en el presente documento que incluyen (sin limitaciones) componentes de las composiciones incluyen las formas en plural de las mismas y viceversa.

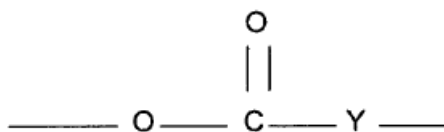
40 Las expresiones "un revestimiento antiincrustaciones basado en disolvente", "un revestimiento antiincrustaciones marinas a base de disolvente", "revestimiento a base de disolvente", "revestimientos antiincrustaciones", "sistemas de revestimiento", una "formulación" y/o expresiones similares se usan de forma intercambiable en el presente documento para designar vehículos formadores de películas, normalmente insolubles en agua, tales como pinturas y barnices, que se pueden usar para revestir estructuras, en particular estructuras marinas, que son susceptibles a las incrustaciones por organismos marinos. Dichos vehículos formadores de películas se conocen en la técnica. Revestimientos antiincrustaciones adecuados incluyen pinturas y barnices, tales como barnices para exteriores o pinturas basadas en copolímero de acetato de vinilo-cloruro de vinilo y composiciones similares, descritos en, por ejemplo, Updegraff y col., patente de EE.UU. n° 3,211,679. Los revestimientos antiincrustaciones que se pueden usar en la presente invención incluyen además los basados en resinas de acrilato, generalmente denominados revestimientos basados en acrilato, por ejemplo, véase, Yamamori y col., la patente de EE.UU. n° 7,045,560. Dichos revestimientos basados en acrilato incluyen un barniz compuesto por una resina acrílica que contiene metal y una

resina acrílica que contiene metal, per se, como se describe en Yamamori y col. El barniz tiene una fracción no volátil de no menos del 40 % en peso y una viscosidad a 25 °C de no más de 18 poise y e revestimiento antiincrustaciones tiene un contenido en compuesto orgánico volátil (COV) no superior a 400 g/l. La resina acrílica tiene en su cadena lateral al menos un grupo representado por la fórmula (2).



Fórmula 2

en la que X representa un grupo de la fórmula



n representa 0 o 1; Y representa un grupo de hidrocarburo; M representa un metal; m representa un número entero igual [(el número de valencia del metal M—1]; A representa un residuo ácido orgánico derivado de un ácido monobásico.

La resina acrílica puede tener de 5 a 100 % molar del residuo ácido orgánico derivado de un ácido monobásico, que es el residuo de un ácido orgánico cíclico.

Los sistemas de revestimiento pueden incluir otros ingredientes convencionales, tales como un plastificante, un diluyente, un desecante, un espesante, un pigmento, tintes y similares.

El disolvente o disolventes usados en los revestimientos antiincrustaciones basados en disolvente descritos en el presente documento incluyen cualquier disolvente usado en dichas formulaciones, tales como varios hidrocarburos, por ejemplo tolueno, xileno o xilenos mixtos, etilbenceno, ciclopentano, octano, heptano, ciclohexano, licor blanco y disolventes similares; éteres tales como dioxano, tetrahidrofurano, etilenglicol monometiléter, etilenglicol monoetiléter, etilenglicol monobutiléter, etilenglicol dibutiléter, dietilenglicol monometiléter, dietilenglicol monoetiléter, y disolventes similares; ésteres tales como acetato de butilo, acetato de propilo, acetato de bencilo; acetato de etilenglicol monometiléter, acetato de bencilo; acetato de etilenglicol monoetiléter y disolventes similares; cetonas tales como étilisobutilcetona, metilisobutilcetona y disolventes similares; y alcoholes tales como n-butanol y alcoholes propílicos y disolventes similares.

A la formulación se puede añadir TEMPO como estabilizante a niveles de aproximadamente 0,04 por ciento en peso a aproximadamente 0,40 por ciento en peso (% en peso), tal como de aproximadamente 0,04 por ciento en peso a aproximadamente 0,35 % en peso, de aproximadamente 0,04 por ciento en peso a aproximadamente 0,30 por ciento en peso, de aproximadamente 0,04 por ciento en peso a aproximadamente 0,25 % en peso, de aproximadamente 0,04 por ciento en peso a aproximadamente 0,20 % en peso, de aproximadamente 0,1 % en peso o 0,25 % en peso, respecto al peso total de TPBP contenido en la formulación de revestimiento. Se puede añadir TEMPO a la formulación de revestimiento de cualquier modo adecuado, por ejemplo se puede añadir directamente como un sólido a una mezcla de TPBP y un disolvente o disolventes, tales como xileno o xilenos mixtos, se puede añadir como una solución a la mezcla de TPBP y un disolvente o disolventes, por ejemplo xileno o xilenos mixtos, disolviendo primero el TEMPO en un disolvente adecuado, tal como xileno o xilenos mixtos, o se puede añadir mezclando primero el TEMPO sólido con TPBP sólido u otros aditivos sólidos tales como pigmentos, estabilizantes de UV, co-biocidas, cargas, agentes anti-descuelgue y agentes anti-fijación. Si TEMPO se añade en forma de la mezcla sólida, la mezcla sólida se puede añadir a un disolvente adecuado, tal como xileno o xilenos mixtos, o a la formulación de revestimiento global. Además de como xileno o xilenos mixtos, el o los disolventes usados con la adición de TEMPO pueden incluir cualquiera de los disolventes descritos en el presente documento para usar en los revestimientos antiincrustaciones basados en disolvente de la presente invención. El revestimiento puede comprender de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 60 por ciento en peso, tal como de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 % en peso, de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 % en peso o de aproximadamente 10 % en peso del TPBP.

Ejemplos

TPBP (Borocide® P, marca registrada de INVISTA S.à r.l.) se usó en todos los experimentos al 10 % en peso respecto a la formulación total. Los xilenos mixtos, sin benceno, se obtuvieron de Avocado Organics, Inc. Las mezclas de TPBP y los estabilizantes de prueba en los xilenos mixtos se usaron como modelos para las formulaciones de revestimiento reales con el fin de identificar claramente los efectos de los estabilizantes sobre la

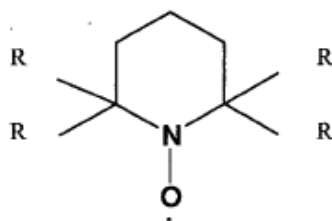
5 generación de benceno a partir de TPBP. Todos los experimentos se llevaron a cabo a 45 °C, al aire, sin agitación, para simular el almacenamiento dentro de un bote de la formulación. Periódicamente se tomaron muestras de vapor del espacio aéreo (el área por encima de la superficie del líquido) usando una jeringuilla hermética al gas y después se analizó la presencia de benceno mediante cromatografía de gases en una columna de CG capilar DB-1701. Se requiere una concentración de benceno de aproximadamente 0,1 por ciento en volumen o menos, tal como 0,1 por ciento en volumen o menos, tras un mínimo de 40 horas a 45 °C para que un compuesto se considere un estabilizante adecuado. Los ejemplos de la tabla siguiente muestran el uso de TEMPO y los ejemplos comparativos muestran la falta de idoneidad de otros estabilizantes conocidos para este sistema. Todos los estabilizantes se analizaron a 0,1 por ciento en peso respecto a la cantidad total contenida de TPBP a 45 °C, a menos que se indique lo contrario en la siguiente tabla.

EJEMPLOS	% DE BENCENO, CG	TIEMPO, HORAS
TEMPO	0,06	69,5
0,05 % EN PESO DE TEMPO	0,1	67
0,25 % EN PESO DE TEMPO	0,1	72
TEMPO 25° C	0,05	71
EJEMPLOS COMPARATIVOS		
SIN ESTABILIZANTE	0,4	53
4-METOXI-TEMPO	0,13	22
4-OXO-TEMPO	0,16	22
TEMPO EN GEL DE SÍLICE 1 % EN PESO TOTAL	0,19	45
BENZOQUINONA	0,11	23
GALVINOXYL	0,3	46,5
T-BUTICATECOL	0,59	22
BHT	0,21	51
TRIS(2,4-DI-TERC-BUTILFENOL)FOSFITO	0,45	21
2,2,6,6(TETRAMETIL-4-PIPERIDIL)SEBACATO	0,63	22

Como resulta evidente de la descripción general anterior y las realizaciones específicas, aunque se han ilustrado y descrito formas de la divulgación se pueden realizar varias modificaciones. De acuerdo con esto, no se pretende que la invención quede limitada a lo mencionado

REIVINDICACIONES

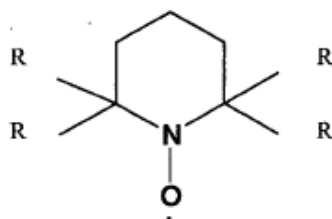
- 5 1. Un procedimiento para la estabilización de trifenilboro-piridina en un revestimiento antiincrustaciones basado en disolvente que comprende añadir al revestimiento de aproximadamente 0,04 por ciento en peso a aproximadamente 0,40 % en peso, en base a la cantidad total de la trifenilboro-piridina, de un radical nitroxilo impedido estéricamente de fórmula 1.



Fórmula 1

en la que cada R es un grupo metilo.

- 10 2. Un procedimiento de la reivindicación 1, en el que se añade al revestimiento de aproximadamente 0,04 a aproximadamente 0,35 % en peso en base a la cantidad total de la trifenilboropiridina, del radical nitroxilo impedido estéricamente de fórmula 1, preferentemente en el que se añade al revestimiento de aproximadamente 0,04 a aproximadamente 0,30 % en peso, en base a la cantidad total de la trifenilboro-piridina, del radical nitroxilo impedido estéricamente de fórmula 1.
- 15 3. Un procedimiento de la reivindicación 1, en el que se añade al revestimiento de aproximadamente 0,04 a aproximadamente 0,20 % en peso, en base a la cantidad total de la trifenilboropiridina, del radical nitroxilo impedido estéricamente de fórmula 1, preferentemente en el que se añade al revestimiento de aproximadamente 0,1 % en peso, en base a la cantidad total de la trifenilboro-piridina del radical nitroxilo impedido estéricamente de fórmula 1.
- 20 4. Una composición de revestimiento antiincrustaciones basada en disolvente que comprende trifenilboro-piridina y de aproximadamente 0,04 por ciento en peso a aproximadamente 0,40 % en peso, en base a la cantidad total de la trifenilboro-piridina, de un radical nitroxilo impedido estéricamente de fórmula 1.



Fórmula 1

en la que cada R es un grupo metilo.

5. Una composición de revestimiento de la reivindicación 4, que es almacenada en un recipiente.
- 25 6. Una composición de revestimiento de la reivindicación 5, en la que el espacio vacío en el recipiente comprende no más de aproximadamente 0,1 % en volumen de benceno.
7. Una composición de revestimiento de la reivindicación 4, que comprende de aproximadamente 0,04 a aproximadamente 0,35 % en peso, en base a la cantidad total de la trifenilboro-piridina, de un radical nitroxilo impedido estéricamente de fórmula 1.
- 30 8. Una composición de revestimiento de la reivindicación 4, que comprende de aproximadamente 0,04 a aproximadamente 0,30 % en peso, en base a la cantidad total de la trifenilboro-piridina, de un radical nitroxilo impedido estéricamente de fórmula 1.
- 35 9. Una composición de revestimiento de la reivindicación 4, que comprende de aproximadamente 0,04 a aproximadamente 0,20 % en peso, en base a la cantidad total de la trifenilboro-piridina, de un radical nitroxilo impedido estéricamente de fórmula 1.

10. Una composición de revestimiento de la reivindicación 4, que comprende de aproximadamente 0,1 % en peso, en base a la cantidad total de la trifenilboro-piridina, de un radical nitroxilo impedido estéricamente de fórmula 1.
11. Un procedimiento de la reivindicación 1 o una composición de revestimiento de la reivindicación 4, en el que el revestimiento comprende de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 60 % en peso de la trifenilboro-piridina.
- 5 12. Un procedimiento de la reivindicación 1 o una composición de revestimiento de la reivindicación 4, en el que el revestimiento comprende de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 % en peso de la trifenilboro-piridina.
13. Un procedimiento de la reivindicación 1 o una composición de revestimiento de la reivindicación 4, en el que el revestimiento comprende de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 % en peso de la trifenilboro-piridina.
- 10 14. Un procedimiento de la reivindicación 1 o una composición de revestimiento de la reivindicación 4, en el que el revestimiento comprende aproximadamente 10 % en peso de la trifenilboro-piridina.
15. Un procedimiento de la reivindicación 1 o una composición de revestimiento de la reivindicación 4, en el que el revestimiento es un revestimiento antiincrustaciones marinas basado en disolvente.