

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 842**

51 Int. Cl.:

C08F 4/42 (2006.01)

C09D 5/16 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

A01N 43/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.02.2013 PCT/EP2013/052395**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.08.2013 WO13117626**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2013 E 13702653 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.01.2017 EP 2812361**

54 Título: **Método para impedir la desactivación de catalizadores metálicos en procesos de polimerización catalítica**

30 Prioridad:

08.02.2012 EP 12154447

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

05.07.2017

73 Titular/es:

**JANSSEN PHARMACEUTICA, N.V. (100.0%)
Turnhoutseweg 30
2340 Beerse, BE**

72 Inventor/es:

DE MEYER, KURT, MARK, ANTHONY

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 621 842 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

Método para impedir la desactivación de catalizadores metálicos en procesos de polimerización catalítica

5 La presente invención se refiere a un método para impedir la desactivación del catalizador metálico en un proceso de polimerización catalítica de aglutinantes poliméricos en el que están presentes biocidas de piritiona, método que comprende la adición de una sal de Zn, Cu o Na seleccionada de sales de Zn, Cu o Na de ácidos grasos, tales como por ejemplo octoato de Zn, Cu o Na; acrilato de Zn, Cu o Na; neodecanoato de Zn, Cu o Na; o sales de Zn, Cu o Na de beta-dicetonas, tales como por ejemplo acetilacetato de Zn, Cu o Na.

10 Los biocidas de piritiona, tales como por ejemplo piritiona de zinc, piritiona de cobre y piritiona de sodio, son agentes antimicrobianos de amplio espectro excelentes y su usan como biocida y conservante en fluidos, pinturas, cosméticos, etc.

15 Muchas reacciones de polimerización de plástico se aceleran por medio de catalizadores metálicos (por ejemplo, Pt, Co, Ag, Mg,...). Además de los reactantes de polimerización básicos, a menudo se incorporan aditivos específicos (antioxidantes, antiestáticos, retardadores de la llama, pigmentos, cargas, agentes antimicrobianos,...) en tales polímeros de plástico, que no deben interferir significativamente con el catalizador. Los aditivos con propiedades (trans)quelantes, por otro lado, pueden alterar drásticamente o incluso bloquear completamente la reacción de polimerización mediante la unión al catalizador metálico, desactivando de ese modo sus propiedades catalíticas. Un ejemplo de tales aditivos con propiedades (trans)quelantes son los biocidas de piritiona de zinc, piritiona de cobre y piritiona de sodio. Con el fin de impedir la desactivación del catalizador metálico durante la reacción de polimerización, debe añadirse un agente estabilizante adecuado a la reacción de polimerización en cantidades suficientes, con el fin de desplazar la quelación del catalizador hacia la quelación del metal añadido de la sal de metal.

20 Se ha encontrado ahora que la adición de sales de Zn, Cu o Na adecuadas seleccionadas de sales de Zn, Cu o Na de ácidos grasos tales como por ejemplo octoato de Zn, Cu o Na; acrilato de Zn, Cu o Na; neodecanoato de Zn, Cu o Na; o sales de Zn, Cu o Na de beta-dicetonas, tales como por ejemplo acetilacetato de Zn, Cu o Na, es útil para impedir la desactivación del catalizador metálico durante el proceso de polimerización catalítica de aglutinantes poliméricos.

25 Los materiales compuestos son material modificados mediante ingeniería hechos de dos o más materiales constituyentes con propiedades físicas o químicas significativamente diferentes, que permanecen separados y diferenciados a escala macroscópica o microscópica dentro de la estructura acabada. Con el fin de unir todos los materiales constituyentes entre sí se usa un material de matriz, que es a menudo un material polimérico obtenido mediante un proceso de polimerización catalítica de aglutinantes poliméricos. Puede ser beneficioso añadir un biocida de piritiona a tales materiales compuestos y, con el fin de impedir la desactivación del catalizador metálico durante el proceso de polimerización catalítica, pueden añadirse una o más sales de Zn, Cu o Na seleccionadas de sales de Zn, Cu o Na de ácidos grasos, tales como por ejemplo octoato de Zn, Cu o Na; acrilato de Zn, Cu o Na; neodecanoato de Zn, Cu o Na; o sales de Zn, Cu o Na de beta-dicetonas tales como por ejemplo acetilacetato de Zn, Cu o Na, según la presente invención.

30 Un ejemplo de materiales compuestos son, por ejemplo, cascos de barco de poliéster reforzado con fibras, en los que se añade un biocida de piritiona para impedir las incrustaciones.

35 El aglutinante polimérico usado en el proceso de polimerización catalítica de la presente invención puede estar formado por un polímero, una mezcla de polímeros (por ejemplo, poliéster y uretano), monómeros, y mezclas de monómeros y polímeros. Los ejemplos de polímeros adecuados incluyen poliéster, poliéster insaturado, éster vinílico, resina epoxi, resina fenólica, uretano y mezclas de los mismos. Los ejemplos de monómeros para el aglutinante polimérico incluyen monómeros alfa, beta-etilénicamente insaturados, por ejemplo, estireno y derivados de estireno; estirenos sustituidos con alquilo inferior; alfa-metilestireno; viniltolueno; divinilbenceno; acrílicos; ésteres alquílicos C₁₋₁₈ de ácidos acrílicos y metacrílicos, por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isopropilo y metacrilato de butilo; y fenoles, furanos y similares. Estos monómeros pueden usarse solos o en combinación.

40 Un aglutinante polimérico usado a menudo es poliéster insaturado o resinas de poliéster insaturado (UP). Las resinas de poliéster insaturado son disoluciones de poliésteres insaturados en monómeros copolimerizables, preferiblemente en estireno. Poliésteres insaturados adecuados son los productos de condensación habituales de ácidos carboxílicos polibásicos, en particular dibásicos, y sus derivados esterificables, en particular sus anhídridos, que se unen por medio de un éster con alcoholes polihidroxilados, en particular dihidroxilados, y que pueden contener adicionalmente residuos de ácidos carboxílicos monobásicos o alcoholes monohidroxilados, estando dotados al menos parte de los materiales de partida de grupos copolimerizables, etilénicamente insaturados. Otros poliésteres insaturados son aquéllos a base de anhídrido maleico y ácido ortoftálico o ácido isoftálico, por un lado, y propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol y/o dipropilenglicol, por otro lado.

La desactivación del catalizador metálico normalmente da como resultado un tiempo de curado prolongado o un curado incompleto del polímero formado en el proceso de polimerización catalítica. La adición de una sal de Zn, Cu o Na según la presente invención impide la desactivación del catalizador metálico dando como resultado tiempos de curado reducidos.

La cantidad de una sal de Zn, Cu o Na añadida en el proceso de polimerización catalítica es tal que se impide la desactivación del catalizador metálico cuando están presentes biocidas de piritiona, de modo que el tiempo de curado no se vea afectado negativamente. En la práctica, se ha encontrado que la sal de Zn, Cu o Na tiene que añadirse en una cantidad de al menos una relación en peso de 0,1:1 de sal de Zn, Cu o Na con respecto a biocida de piritiona. Se ha encontrado que una relación mayor de sal de Zn, Cu o Na con respecto a biocida de piritiona produce tiempos de curado más cortos. Según la invención, la sal de Zn, Cu o Na se añade en una cantidad de al menos una relación en peso de 3:1 de sal de Zn, Cu o Na con respecto a biocida de piritiona. Relaciones en peso/peso típicas en la práctica de sal de Zn, Cu o Na con respecto a biocida de piritiona son 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 10:1 hasta 20:1, lo que proporciona los siguientes intervalos: de 3:1 a 20:1; de 4:1 a 20:1; de 5:1 a 20:1; de 10:1 a 20:1; y también de 3:1 a 10:1; de 4:1 de 10:1; de 5:1 a 10:1.

Cuando el biocida de piritiona es piritiona de zinc, entonces se usan preferiblemente las sales de zinc de los ácidos grasos o beta-dicetonas seleccionadas de octoato de zinc, acrilato de zinc, neodecanoato de zinc y acetilacetato de zinc.

Cuando el biocida de piritiona es piritiona de cobre, entonces se usan preferiblemente las sales de cobre de los ácidos grasos o beta-dicetonas seleccionadas de octoato de cobre, acrilato de cobre, neodecanoato de cobre y acetilacetato de cobre.

Cuando el biocida de piritiona es piritiona de sodio, entonces se usan preferiblemente las sales de sodio de los ácidos grasos o beta-dicetonas seleccionadas de octoato de sodio, acrilato de sodio, neodecanoato de sodio y acetilacetato de sodio.

El biocida de piritiona y las sales de Zn, Cu o Na de la presente invención pueden añadirse por separado al proceso de polimerización catalítica en el que la secuencia de adición puede ser primero el biocida de piritiona seguido de la sal de Zn, Cu o Na, o puede ser primero la sal de Zn, Cu o Na seguido del biocida de piritiona.

Alternativamente, el biocida de piritiona y las sales de Zn, Cu o Na de la presente invención pueden añadirse simultáneamente al proceso de polimerización catalítica o bien como productos separados o bien como un producto de combinación. Dicho producto de combinación puede ser cualquier formulación que comprenda tanto el biocida de piritiona como la sal de Zn, Cu o Na junto con cualquier excipiente opcional.

Parte experimental

Experimento 1: polímero de poliéster

Preparación de la muestra:

- pesar la cantidad de resina de poliéster insaturado (= aglutinante polimérico) en un vaso de precipitados de vidrio
- añadir piritiona de zinc a la resina de poliéster insaturado y homogeneizar mediante dispersión de alto rendimiento
- añadir sal de zinc a la resina de poliéster insaturado y homogeneizar mediante dispersión de alto rendimiento
- añadir catalizador de cobalto a la mezcla anterior y homogeneizar dispersando suavemente
- añadir iniciador de radicales peróxido a la mezcla anterior y homogeneizar dispersando suavemente
- verter la mezcla en una pieza colada de vidrio y poner la muestra a 80°C en el horno para permitir el curado del polímero

Se midieron las exotermas de reacción como una función del tiempo.

Tabla 1:

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Composición	Concentración (% p/p)	Concentración (% p/p)	Concentración (% p/p)
Piritiona de zinc	0,6	0,6	0,6
Sal de zinc	1	2	4
Cocatalizador (6%)	0,4	0,4	0,4
Peróxido	2	2	2
Resina de poliéster insaturado	96	95	93

Tabla 2:

	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6
Composición	Concentración (% p/p)	Concentración (% p/p)	Concentración (% p/p)
Piritiona de zinc	0,8	0,8	0,8
Sal de zinc	-	4	8
Cocatalizador (6%)	0,4	0,4	0,4
Peróxido	2	2	2
Resina de poliéster insaturado	96,8	92,8	88,8

- 5 Cocatalizador: Nusa cobalt™ 6% (CAS: 83711-44-8) disponible comercialmente de Nusa Ibérica S.A., Rio Tajuña 5, 28850 Torrejón de Ardoz, Madrid, España

Resina de poliéster insaturado: Synolite 9286-N-0™ disponible comercialmente de DSM, Países Bajos, que es una resina de poliéster insaturado libre de monómeros poco viscosa

10

Compuesto de zinc usado: octoato de zinc
 acrilato de zinc
 neodecanoato de zinc
 acetilacetato de zinc

15

En la Figura 1 se han ilustrado las exotermas de reacción como una función del tiempo para las muestras 4, 5 y 6. Como puede verse de las exotermas de reacción, la adición del octoato de zinc como sal de zinc dio como resultado una reducción del tiempo de curado del polímero de poliéster. La muestra 4 (sin sal de zinc presente) tuvo un tiempo de curado de aproximadamente 29 minutos, la muestra 5 (4% p/p de octoato de zinc) tiene un tiempo de curado de aproximadamente 16 minutos y la muestra 6 (8% p/p de octoato de zinc) tuvo un tiempo de curado de aproximadamente 12 minutos.

20

La figura 2 demuestra dos aspectos:

- 25 a) el tiempo de curado de una muestra con 0 ppm de piritiona de zinc es mucho más corto (aproximadamente 7 minutos) en comparación con el tiempo de curado de una muestra con 6000 ppm de piritiona de zinc (aproximadamente 21 minutos)
- 30 b) una mayor cantidad de sal de zinc da como resultado que se impida de manera más pronunciada la desactivación del catalizador metálico dando como resultado por ejemplo un tiempo de curado más rápido: la adición de un 2% de neodecanoato de zinc o un 4% de neodecanoato de zinc a una muestra que comprende un 0,6% de piritiona de zinc da como resultado un tiempo de curado mejorado con respecto a una muestra que comprende un 0,6% de piritiona de zinc sin dichas sales de zinc presentes

35 Descripción de los dibujos

Figura 1: exoterma de reacción como una función del tiempo para las muestras 4, 5 y 6 que comprenden un 0,8% de piritiona de zinc; un 0,8% de piritiona de zinc + un 4% de octoato de zinc; y un 0,8% de piritiona de zinc + un 8% de octoato de zinc

40

Figura 2: exoterma de reacción como una función del tiempo para muestras que no comprenden piritiona de zinc; un 0,6% de piritiona de zinc; un 0,6% de piritiona de zinc + un 2% de neodecanoato de zinc; y un 0,6% de piritiona de zinc + un 4% de neodecanoato de zinc

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un método para impedir la desactivación de un catalizador metálico en un proceso de polimerización catalítica de aglutinantes poliméricos en el que están presentes biocidas de piritiona seleccionados de piritiona de zinc, piritiona de cobre y piritiona de sodio, caracterizado por la adición de una sal de Zn, Cu o Na adecuada seleccionada de sales de Zn, Cu o Na de ácidos grasos o sales de Zn, Cu o Na de beta-dicetonas; en el que la sal de Zn, Cu o Na se añade en una cantidad de al menos una relación en peso 3:1 de sal de Zn, Cu o Na con respecto a biocida de piritiona.
- 10 2.- El método según la reivindicación 1, en el que las sales de Zn, Cu o Na de ácidos grasos se seleccionan de octoato de Zn, Cu o Na; acrilato de Zn, Cu o Na; neodecanoato de Zn, Cu o Na; y las sales de Zn, Cu o Na de beta-dicetonas se seleccionan de acetilacetato de Zn, Cu o Na.
- 15 3.- El método según la reivindicación 2, en el que la relación peso/peso de sal de Zn, Cu o Na con respecto a biocida de piritiona oscila entre 3:1 y 20:1.
- 4.- El método según la reivindicación 2, en el que la relación peso/peso de sal de Zn, Cu o Na con respecto a biocida de piritiona oscila entre 3:1 y 10:1.
- 20 5.- El método según la reivindicación 2, en el que la relación peso/peso de sal de Zn, Cu o Na con respecto a biocida de piritiona es de 5:1.
- 6.- El método según la reivindicación 2, en el que la relación peso/peso de sal de Zn, Cu o Na con respecto a biocida de piritiona es de 10:1.
- 25 7.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el biocida de piritiona es piritiona de zinc.
- 30 8.- El método según la reivindicación 7, en el que la sal de Zn, Cu o Na es una sal de Zn seleccionada de octoato de zinc, acrilato de zinc, neodecanoato de zinc y acetilacetato de zinc.
- 9.- El método según la reivindicación 8, en el que la sal de Zn, Cu o Na es una sal de Zn seleccionada de octoato de zinc y neodecanoato de zinc.
- 35 10.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el biocida de piritiona y la sal de Zn, Cu o Na se añaden por separado al proceso de polimerización catalítica.
- 40 11.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el biocida de piritiona y la sal de Zn, Cu o Na se añaden simultáneamente al proceso de polimerización catalítica.
- 45 12.- El método según la reivindicación 11, en el que el biocida de piritiona y la sal de Zn, Cu o Na se añaden como un producto de combinación al proceso de polimerización catalítica.
- 13.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador metálico comprende cobalto.
- 50 14.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aglutinante polimérico es una resina de poliéster insaturado.

Figura 1: exoterma de reacción como una función del tiempo para las muestras 4, 5 y 6 que comprenden un 0,8% de piritiona de zinc; un 0,8% de piritiona de zinc + un 4% de octoato de zinc; y un 0,8% de piritiona de zinc + un 8% de octoato de zinc

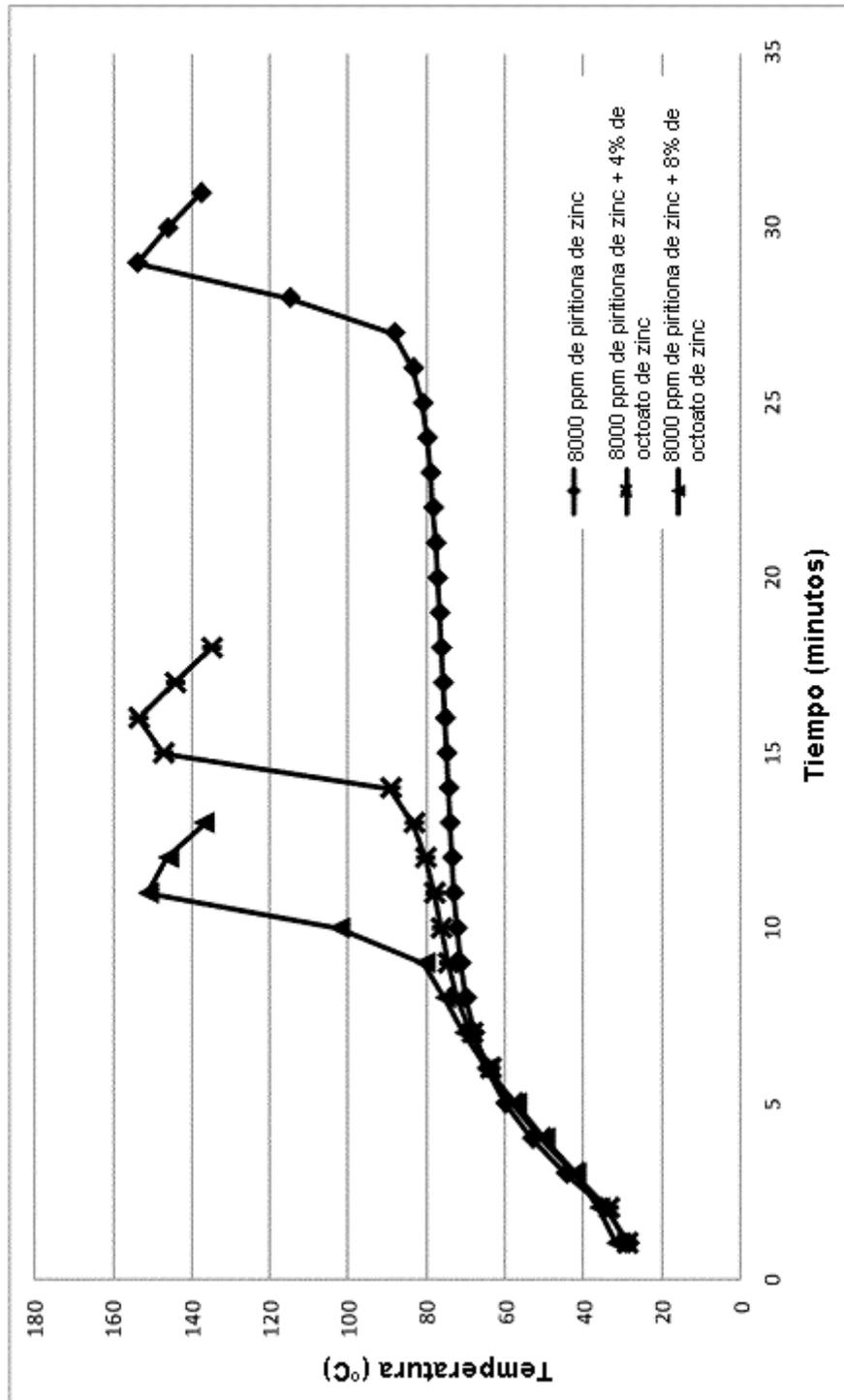


Figura 2: exoterma de reacción como una función del tiempo para muestras que no comprenden piritiona de zinc; un 0,6% de piritiona de zinc; un 0,6% de piritiona de zinc + un 2% de neodecanoato de zinc; y un 0,6% de piritiona de zinc + un 4% de neodecanoato de zinc

