



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

(21) BR 102014014775-6 A2



* B R 1 0 2 0 1 4 0 1 4 7 7 5 A

(22) Data do Depósito: 16/06/2014

(43) Data da Publicação: 19/04/2016

(RPI 2363)

(54) Título: COMPOSTO, PROCESSO DE SÍNTESE DO COMPOSTO, COMPOSIÇÃO, PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÃO, COMPOSIÇÃO ANTI-INCUSTANTE, PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÃO ANTI-INCUSTANTE, COMPOSIÇÃO BIOCIDA, PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÃO BIOCIDA, MÉTODO ANTI-INCUSTANTE, MÉTODO BIOCIDA E USO DO COMPOSTO

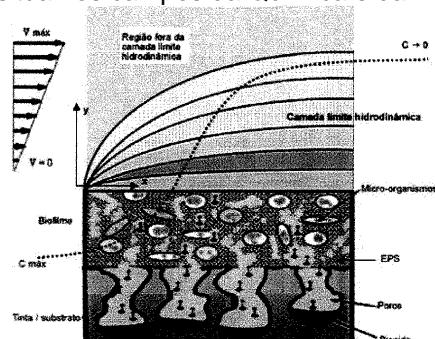
(51) Int. Cl.: C07F 9/113; C09K 13/00

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO - UFRJ, INSTITUTO DE ESTUDOS DO MAR ALMIRANTE PAULO MOREIRA - IEAPM

(72) Inventor(es): WILLIAM ROMÃO BATISTA, RICARDO COUTINHO, MARIA HELENA CAMPOS BAETA NEVES, CLÁUDIO CERQUEIRA LOPES, ROSÂNGELA SABBATINI CAPELLA LOPES

(74) Procurador(es): REMER VILLAÇA & NOGUEIRA ASSESSORIA E CONSULTORIA DE PROPRIEDADE INTELECTUAL S/S LTDA.

(57) Resumo: COMPOSTO, PROCESSO DE SÍNTESE DO COMPOSTO, COMPOSIÇÃO, PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÃO, COMPOSIÇÃO ANTI-INCUSTANTE, PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÃO ANTI-INCUSTANTE, COMPOSIÇÃO BIOCIDA, PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÃO BIOCIDA, MÉTODO ANTI-INCUSTANTE, MÉTODO BIOCIDA E USO DO COMPOSTO. A presente invenção descreve compostos derivados da classe de éter-glicerofosfolipídios e suas propriedades anti-incrustantes. Especificamente, a presente invenção compreende composto representado pela fórmula (I) e em que R1 é um grupo alquil contendo entre 1 e 30 átomos de carbono, compreendendo de 0 a 5 insaturações; R2 é H ou grupo alquil contendo entre 1 e 30 átomos de carbono, compreendendo de 0 a 5 insaturações; R3 é OH ou O⁻; e R4 é {N+(CH₃)₃} ou {N+H(CH₃)₂}. A presente invenção também compreende o processo de síntese do composto, composições contendo o referido composto, processo de produção das composições, método anti-incrustante, método biocida e uso do composto. A presente invenção se situa nos campos da Química e da Biologia.



Relatório Descritivo de Patente de Invenção

COMPOSTO, PROCESSO DE SÍNTESE DO COMPOSTO, COMPOSIÇÃO, PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÃO, COMPOSIÇÃO ANTI-INCUSTANTE, PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÃO ANTI-INCUSTANTE, COMPOSIÇÃO BIOCIDA, PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÃO BIOCIDA, MÉTODO ANTI-INCUSTANTE, MÉTODO BIOCIDA E USO DO COMPOSTO

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção descreve compostos de subclasse dos éter-glicerofosfolipídios e sua atividade anti-incrustante e/ou biocida. Também se refere ao processo de síntese dos referidos compostos, composições compreendendo os referidos compostos, método anti-incrustante e usos do composto. A presente invenção se situa nos campos da Química e da Biologia.

Antecedentes da Invenção

[0002] O mercado mundial de tintas marítimas anti-incrustantes necessita urgentemente de um substituto para o tributil estanho (TBT), principal e mais eficiente agente biocida já utilizado neste segmento industrial. Apesar de mundialmente reconhecido como uma substância eficaz e de ter sido utilizado por longo tempo pela indústria naval, o TBT foi banido, em 2008, por leis ambientais internacionais, por ser um causador, cientificamente comprovado, de vários danos ao meio ambiente marinho (CHAMP, 2000; IMO, 2008; GIPPERTH, 2009; SONAK et al., 2009; QIAN et al., 2010).

[0003] Como perspectiva da demanda deste segmento industrial - o qual tem uma estimativa de mercado de cinco bilhões de dólares para o ano de 2012 e que, apesar da recessão econômica global, continua a crescer - tem-se a estatística concernente à frota mundial de navios mercantes com arqueação bruta acima de 100 GT (Gross Tonnagef, aproximadamente 400mJ de volume interno total (Vi), realizada com base ao fechamento do ano de 2010, registrando um total de 102 mil unidades operativas e cerca de 28 mil novas

encomendas nos últimos três anos (ANEXO A) (WRIGHT, 2009; PIANOFORTE, 2011).

[0004] Cabe ressaltar, nesta estatística, a exclusão do incontável grupo de pequenas embarcações mercantes e recreativas, além daquelas denominadas de guerra, e ademais, que todas estas embarcações, sem exceção, necessitarão de uma repintura de manutenção a intervalos variando de 2 a 5 anos.

[0005] Para atender este imenso segmento industrial - atualmente cerceado pela proibição de uso do TBT e pela escassez de opções alternativas inovadoras com características de amplo espectro de atividade, possível industrialização, baixo custo e conformidade às leis ambientais - as indústrias de tintas marítimas tiveram, forçosamente, que retomar a ancestral utilização de tintas tendo óxidos de cobre (~ 10 U\$/kg) como biocida principal, as quais, porém, têm sido modernamente aditivadas com compostos orgânicos ou organometálicos de cobre, zinco ou manganês - também conhecidos por biocidas aditivos, biocidas coadjuvantes ou *Boosters* - muito dos quais também, além de caros, altamente tóxicos (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004; READMAN, 2006; ONDUKA *et al.*, 2010; THOMAS e BROOKS, 2010; BANERJEE *et al.*, 2011; CASTRO *et al.*, 2011).

[0006] Bioincrustação marinha e sua prevenção

[0007] Notório e remoto é o fato de a bioincrustação marinha ocasionar muitos problemas logísticos e prejuízos econômicos, havendo registros, sobre a sua prevenção, datados de vários séculos a.C. (WHOI, 1952). Problemas devido à sua presença são abrangentes, indo de um simples entupimento de canalizações, passando pelo comprometimento estrutural de plataformas, pilares e tubulações, chegando à ação prejudicial da performance de embarcações e equipamentos submersos (YEBRA, 2004; EGUILA e TRUEBA, 2007; MARECHAL e HELLIO, 2009; DAFFORN *et al.*, 2011).

[0008] A bioincrustação marinha é, na verdade, o resultado do processo natural de colonização e crescimento de micro e macro-organismos marinhos sobre

superfícies submersas. O seu desenvolvimento envolve diferentes etapas e se inicia com a adsorção, àquela superfície, de moléculas orgânicas disponíveis na coluna d'água, tais como polissacarídeos e proteínas, o que permite uma subsequente adesão de micro-organismos como bactérias, cianobactérias, diatomáceas e protozoários, caracterizando-se este estágio pela formação do biofilme, sendo este biofilme o agente facilitador do assentamento e o desenvolvimento de macro-organismos, tais como moluscos, briozoários, poliquetas, balanídeos, crustáceos e algas (BHADURY e WRIGHT, 2004; FUSETANI, 2004; YEBRA *et al.*, 2004; CALLOW e CALLOW, 2002; 2006; MARECHAL e HELLIO, 2009).

[0009] Tecnicamente a bioincrustação se desenvolve em um processo com quatro estágios, não rigorosamente sequenciais, porém, interdependentes. O primeiro estágio se inicia logo nos primeiros minutos de contato da superfície com a água, quando ocorre o acúmulo de moléculas orgânicas, tais como polissacarídeos e proteínas. Isto permite, nas próximas horas (24-96 h), o desenvolvimento do início da colonização por bactérias e diatomáceas, as quais juntamente com cianobactérias, protozoários e rotíferas, secretam diferentes polissacarídeos, chamados de exopolissacarídeos, os quais em uma mistura complexa com ácidos nucléicos, proteínas, minerais, nutrientes, resíduos celulares e os próprios microrganismos, formam o segundo estágio que se denomina por biofilme (ARCE *et al.*, 2004; BHASKAR e BHOSLE, 2005; CALLOW e CALLOW, 2006).

[0010] A presença do biofilme permite que os micro-organismos tenham maior proteção contra predadores, toxinas e mudanças ambientais, além de permitir uma boa disponibilidade de nutrientes, apreendidos do meio ambiente marinho, que ficam dispersos no próprio biofilme. Esta denominação, biofilme, não deve ser entendida no sentido estrito da palavra, pois na verdade ele não se apresenta como uma camada contínua ou homogênea, ou como uma película (filme), estando a sua estrutura, heterogênea no espaço e no tempo, mudando devido a processos externos e internos (COSTERTON, *et al.* 1994; DONLAN,

2002). Na verdade, a sua estrutura apresenta, mais frequentemente, comunidades de micro-organismos agrumados denominados *clusters*, possuindo canalículos que permitem a passagem da água trazendo nutrientes, oxigênio e consequentemente outros possíveis compostos, tais como biocidas (DAVEY e O'TOOLE, 2000; SUTHERLAND, 2001; DONLAN, 2002; DUNNE, 2002).

[0011] Deste modo, entende-se que navios e plataformas que permaneçam em áreas tropical ou subtropical estão sujeitos aos mais severos ataques por bioincrustação, particularmente em águas mais rasas ou costeiras, onde há uma maior disponibilidade de luz, calor e nutrientes, por exemplo, a baía da Guanabara-RJ.

[0012] Fruto de uma sequência milenar de tentativas e progressivas transformações, a prevenção a bioincrustação marinha, contemporaneamente, passou a ser controlada de modo eficaz, principalmente, pelo uso de biocidas aplicados em tintas de revestimento, tendo sido o TBT o mais eficiente biocida já utilizado; contudo, devido ao seu banimento definitivo a partir de setembro de 2008, as indústrias de tintas marítimas retomaram, especificamente, ao uso de óxidos de cobre e outros compostos metálicos como biocidas anti-incrustantes, os quais, no entanto, já começam a ser reavaliados quanto ao seu uso por diversos países, tendo como primeira impetração a busca da diminuição da taxa de liberação de cobre ao meio ambiente (WHOI, 1952; YEBRA et al, 2004; DAFFORN et al., 2011).

[0013] Uma outra abordagem anti-incrustante muito valorizada, porém ainda com pouco sucesso industrial, tem sido o uso de produtos com "apelo natural", os quais têm sido intensamente prospectados no meio ambiente marinho e avaliados quanto sua ação biocida anti-incrustante (BLUNT et al., 2009; RAVEENDRAN e MOL 2009; FUSETANI, 2011, STOWE et al., 2011). Esta abordagem, embasamento da presente invenção, tem como principal característica a isenção de compostos metálicos na composição anti-incrustante e a mitigação de efeitos colaterais danosos ao meio ambiente.

[0014] Éter-glicerofosfolipídios como compostos anti-incrustantes

[0015] Glicerofosfolipídios têm sido usados como elemento coadjuvante para reduzir a adesão de proteínas e de bactérias nos materiais empregados em certas áreas tecnológicas, tais como: equipamentos de processamento de alimentos, bebidas e fármacos; materiais médicos, por exemplo, próteses, lentes oftálmicas e cateteres; equipamentos filtrantes; etc., sendo suposto que tais propriedades antiaderentes estejam relacionadas às peculiaridades da natureza zwitteriônica e anfifílica de sua molécula (SARIRI e TOOSI, 2003; GOREISCH et al, 2004; IWASAKI e ISHIHARA, 2005; XU et al., 2008; WATANABE e ISHIHARA, 2008:).

[0016] O éter-glicerofosfolipídio conhecido como Fator Ativador de Plaquetas (PAF) é um potente mediador biológico produzido por vários tipos de células, o qual desencadeia várias reações fisiológicas (PRESCOTT et al., 1990; VENABLE et al., 1993; OWEN et al., 2007).

[0017] Este composto foi elucidado, a mesma época, e pelos grupos dos professores Jacques Benveniste, do Instituto de Química das Substâncias Naturais - França; Donald Hanahan, do Departamento de Bioquímica da Universidade do Texas, e Fred Snyder, da Divisão de Ciências Médicas do Instituto de Estudos Nuclear de Oak Ridge - Tennessee, os quais realizavam investigações independentes sobre anafilaxia em coelhos e ação anti-hipertensiva em ratos (DEMOPOULOS et al, 1979; BLANK et al, 1979; HANAHAN, 1986). Após sua estrutura ter sido desvendada, um novo campo de pesquisa foi aberto, tendo como principal objetivo a área médica (VENABLE et al, 1993).

[0018] A ideia da utilização de éter-glicerofosfolipídios como biocida tem como princípio o que acontece em outros tipos de células amplamente utilizadas na área médica e farmacológica (VENABLE et al, 1993; BOTITSI et al, 1998; KULIKOV e MUZYA, 1998), baseando-se no possível desencadeamento de uma reação antagônica ou processo inflamatório nas células dos organismos incrustantes em contato com tais produtos.

[0019] Os éter-glicerofosfolipídios têm algumas propriedades especiais vinculadas a sua estrutura molecular, sendo anfifílicos, pois possuem um sítio hidrofílico e outro hidrofóbico, e zwitteriônicos, ou seja, apresentam cargas negativa e positiva (radical bipolar) em sua estrutura, além de também apresentar baixos pesos moleculares (PM) ~ 500 Dalton. Estas propriedades são importantes, quando as confrontamos com a difusão pelo EPS e com os possíveis caminhos de absorção pelos micro-organismos. Devido ao seu sítio hidrofóbico, uma longa cadeia alquílica saturada presa em um dos extremos da molécula, este composto pode facilmente permear através das bicamadas de lipídios componentes do invólucro celular e membrana plasmática dos organismos (JONES e OSBORN, 1977a,b). Por ser uma molécula anfifílica e ter baixo PM, têm um bom potencial para se difundir no biofilme e, devido a esta característica, passar através das proteínas transmembranas presentes no invólucro celular e nas membranas plasmáticas, pois algumas destas proteínas, chamadas de Porins, têm baixa especificidade e em geral permitem a difusão de moléculas hidrofílicas com PM menores que 600 daltons (NIKAIKO e YAARA, 1985; KOEBNIK et al, 2000).

[0020] Outro fator importante é que estes compostos, sem radical tipo acila na posição sn-2, podem atuar como molécula sinalizadora, quando em contato ou absorvido pelos micro-organismos, sem sofrer a terminação de sua ação agonista por enzimas do tipo fosfolipase, permitindo que ele seja acumulado no invólucro, parede ou interior das células, deflagrando um processo antagônico de resposta celular, que inibirá o desenvolvimento ou destruirá o micro-organismo (MARATHE et al, 2001; CROFT e ENGEL, 2006; FRUHWIRTH et al, 2007; WELCH et al, 2009).

[0021] Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

[0022] O documento US8657943 (B2), intitulado “1-Hydroxy-2-O-Acyl-Sn-Glycero-3-Phosphocholine Compounds, Preparation Process, Antifouling Composition, Process For Its Preparation, Method To Prevent Fouling, Method

To Turn A Surface Into An Antifouling Surface, And, Covered Surface”, revela compostos do tipo 1-Hidroxi-2-O-Acil-Sn-Glicero-3-Fosfocolinas e/ou 1-O-Acil-2-Hidroxi -Sn-Glicero-3-Fosfocolinas e sua aplicação como anti-incrustantes. Estes compostos revelados no documento possuem o grupo O-acil na estrutura do glicerofosfolipídio. Entretanto, o documento não revela nem sugere compostos contendo o grupo O-alquil na estrutura de glicerofosfolipídios.

[0023] O documento US 20140083324 A1, intitulado “Anti-fouling Paints and Coatings” revela revestimentos que compreendem moléculas como peptídeos e/ou enzimas que conferem blindagem a um metal, por meio de propriedades antibióticas e ou anti-incrustantes. Entretanto, o documento não revela compostos contendo o grupo O-alquil na estrutura de glicerofosfolipídios, nem sua aplicação como ativos anti-incrustantes.

[0024] O documento US5306840 (A), intitulado “Process for preparing pure L-alpha -glycerylphosphoryl-D-myoinositol and its salts” revela um processo para a preparação pura de L-alfa-Glycerylphosphoryl-D-mioinositol e seus sais. O processo consiste de metanolise de lectina de soja e etapas subsequentes de purificação. Entretanto, não há qualquer menção no documento a respeito de alquilação dos compostos obtidos na reação de metanolise da lectina de soja.

[0025] O documento US2011040053 (A1), intitulado “Polysiloxane, Acrylic Compound And Vinylic Compound” revela compostos derivados de polissiloxano, bem como seus processos de síntese. Uma das etapas do processo de síntese envolve adição de composto vinílico ao composto polissiloxano. . Entretanto, o documento não revela compostos contendo o grupo O-alquil na estrutura de glicerofosfolipídios, nem sua aplicação como ativos anti-incrustantes.

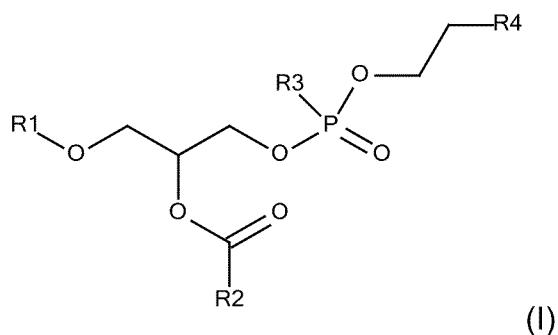
[0026] Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

[0027] Deste modo, resta na técnica a necessidade do desenvolvimento de compostos, composições e métodos anti-incrustantes de modo que os compostos apresentem alta eficiência, sejam de fácil síntese, e que não causem prejuízos ao meio ambiente.

Sumário da Invenção

[0028] Dessa forma, a presente invenção provê uma solução para o problema do estado da técnica a partir de compostos de uma subclasse de éter-glicerofosfolipídeos. Foi desenvolvido um novo processo de síntese destes compostos, em que o produto obtido possui um grupamento O-alquil. Foi comprovada por meio de testes experimentais que estes compostos da subclasse de éter-glicerofosfolipídios (que possuem substituinte O-alquil na estrutura do glicerol) exibem uma atividade biocida e anti-incrustante superior ao que já foi relatado no estado da técnica. Esta propriedade dos referidos compostos viabiliza sua aplicação no setor técnico de revestimentos e tintas subaquáticas, em escala industrial, na proteção contra os efeitos danosos da bioincrustação causados em estruturas submersas e flutuantes, como por exemplo, cascos de embarcações, boias, plataformas de petróleo e dutos.

[0029] Em um primeiro objeto, a presente invenção refere-se aos compostos representados pela fórmula (I)



e em que:

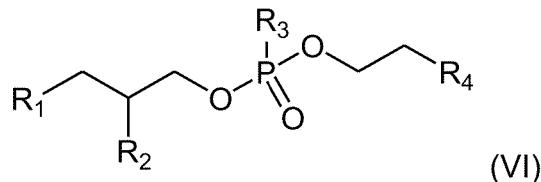
R1 é um grupo alquil contendo entre 1 e 30 átomos de carbono, compreendendo de 0 a 5 insaturações;

R2 é H ou grupo alquil contendo entre 1 e 30 átomos de carbono, compreendendo de 0 a 5 insaturações;

R3 é OH ou O⁻; e

R4 é {N⁺(CH₃)₃} ou {N⁺H(CH₃)₂}.

[0030] Em outro objeto, a presente invenção refere-se a um processo de síntese dos compostos de fórmula I, processo este que compreende a alquilação do composto de fórmula (VI):



e em que:

R1 é um grupo hidroxila ou um grupo O-acil contendo de 1 a 30 átomos de carbono, compreendendo de 0 a 5 insaturações;

R2 é um grupo hidroxila ou um grupo O-acil contendo de 1 a 30 átomos de carbono, compreendendo de 0 a 5 insaturações;

R3 é OH ou O⁻; e

R4 é [N⁺(CH₃)₃] ou [N⁺H(CH₃)₂];

e em que a alquilação compreende as etapas de:

- a) contatar o composto de fórmula (VI) com solvente orgânico, haleto de alquila, e hidróxido alcalino, na presença de agente tensoativo;
- b) remoção do solvente orgânico;
- c) adição de álcool e hidróxido;
- d) extração com solvente orgânico.

[0031] Em outro objeto, a presente invenção refere-se a uma composição que compreende o composto representado pela fórmula (I).

[0032] Em outro objeto, a presente invenção refere-se a um processo de produção da referida composição compreendendo a etapa de adicionar o composto representado pela fórmula (I) a um veículo aceitável.

[0033] Em outro objeto, a presente invenção refere-se a uma composição anti-incrustante que compreende o composto representado pela fórmula (I).

[0034] Em outro objeto, a presente invenção refere-se a um processo de produção da referida composição anti-incrustante compreendendo a etapa de adicionar o composto representado pela fórmula (I) a um veículo aceitável.

[0035] Em outro objeto, a presente invenção refere-se a uma composição biocida que compreende o composto representado pela fórmula (I).

[0036] Em outro objeto, a presente invenção refere-se a um processo de produção da referida composição biocida compreendendo a etapa de adicionar o composto representado pela fórmula (I) a um veículo aceitável.

[0037] Em outro objeto, a presente invenção apresenta um método anti-incrustante que compreende contatar composto representado pela fórmula (I) com superfície adequada à submersão aquática ou flutuação.

[0038] Em outro objeto, a presente invenção apresenta um método biocida que compreende contatar composto representado pela fórmula (I) com micro-organismos e/ou macro-organismos aquáticos.

[0039] Em outro objeto, a presente invenção refere-se ao uso dos compostos representados pela fórmula (I) para a prevenção de bioincrustação.

[0040] Ainda, o conceito inventivo comum a todos os contextos de proteção reivindicados reside nos compostos da subclasse de éter-glicerofosfolipídios que possuem atividade anti-incrustante e biocida, possibilitando sua aplicação para este fim.

[0041] Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

Breve Descrição das Figuras

[0042] Com o intuito de melhor definir e esclarecer o conteúdo do presente pedido de patente, são apresentadas as presentes figuras:

[0043] A figura 1 mostra uma ilustração da difusão hipotética do biocida (LPC). O biocida componente da tinta é carreado pela água do mar a partir de poros formados por desgaste (concentração máxima - C máx) e se difunde pelo biofilme entrando em contato com os micro-organismos. Ao ultrapassar a

camada do biofilme ele passa a ser diluído, pela ação da água do mar, na camada limite hidrodinâmica. Alcançando sua diluição total ($C \rightarrow 0$) na região mais exterior. (Adaptado da Fonte: YEBRA *et al.*, 2006).

[0044] A figura 2 mostra cromatograma de íons totais (CIT) do produto da reação de metanólise - 1^a Síntese (em azul), obtido do efluente do cromatógrafo a líquido, comparado aos CIT dos Padrões de glicerofosfolipídios GPC (16:0/16:0); GPC (14:0/14:0); PAF e Lyso-PAF (em vermelho).

[0045] A figura 3 mostra espectro de massas da 1^a síntese apresentando íons eluindo entre 5 e 11 minutos.

[0046] A figura 4 mostra espectros de massas da 1^a síntese. Picos eluídos nos tempos de retenção de 6,3 e 6,8 minutos.

[0047] A figura 5a mostra o Espectro de Massas (abreviação EM) do íon molecular m/z 439,7 do produto da 1^a Síntese

[0048] A figura 5b mostra proposta de esquema de fragmentação para íon molecular m/z 439,4 do produto da 1^a Síntese.

[0049] A figura 6a mostra espectro de Massas (abreviação EM) do íon molecular m/z 328,5. Produto da 1^a Síntese;

[0050] A figura 6b mostra proposta de esquema de fragmentação para íon molecular m/z 328,4 do produto da 1^a Síntese.

[0051] A figura 7 mostra espectros de massas relacionados aos principais íons da 1^a Síntese eluídos no intervalo de tempos de retenção de 7,0 a 7,7 e 7,8 a 8,5 minutos.

[0052] A figura 8 mostra EM do íon molecular m/z 714,5 e EM de seus íons produto m/z 696,4 e m/z 534,4 obtidos para o produto da 1^a síntese.

[0053] A figura 9 mostra EM do íon molecular m/z 696,5 e EM de seus íons produto m/z 516,4 e m/z 262,1 obtidos para o produto da 1^a Síntese.

[0054] A figura 10 mostra proposta de esquema de fragmentação para íon molecular m/z 714,5 do produto da 1^a síntese. Reação de metanólise.

[0055] A figura 11 mostra espectro de massas relacionado aos principais íons do produto da 1a Síntese eluídos no intervalo de tempos de retenção de 8,4 a 10 minutos.

[0056] A figura 12 mostra espectro de massas dos íons da 2^a etapa Síntese. Somatório dos tempos de 5 a 20 minutos.

[0057] A figura 13 mostra espectros de massas relacionados aos picos eluídos nos tempos de retenção entre 5 e 11 minutos. Aspecto geral.

[0058] A figura 14 mostra espectros de massas relacionados aos picos eluídos nos tempos de retenção maiores que 11 minutos. Aspecto geral.

[0059] A figura 15 mostra espectro de massas da 2^a etapa da Síntese referente ao pico eluído em 9,1 minutos

[0060] A figura 16a mostra EM do íon molecular m/z 510,6 e EM de seus íons produtos m/z 492,6 e m/z 286,4 obtidos para o produto da 2^a Síntese. Reação de alquilação.

[0061] A figura 16b mostra a proposta de fragmentação do íon molecular m/z 510,4 do produto da alquilação.

[0062] A figura 17a mostra o espectro de massas (abreviação EM) do íon molecular m/z 592,6 e EM de seus íons produtos m/z 330,3 e m/z obtidos para o produto da 2^a Síntese. Reação de alquilação.

[0063] A figura 17b mostra a proposta de esquema de fragmentação para íon molecular m/z 592,5 do produto da alquilação.

[0064] A figura 18 mostra corpo-de-prova (controle) pintado somente com tinta anticorrosiva. Inspeção após três semanas de imersão (esquerda) e após oito semanas (direita).

[0065] A figura 19 mostra corpos-de-prova pintados com o revestimento A. Inspeção após três semanas de imersão (superior) e após oitava semana de imersão (inferior).

[0066] A figura 20 mostra corpos-de-prova pintados com o revestimento B. Inspeção após três semanas de imersão (superior) e após oitava semana de imersão (inferior).

[0067] A figura 21 mostra corpos-de-prova pintados com o revestimento C. Inspeção após três semanas de imersão (superior) e após oitava semana de imersão (inferior).

[0068] A figura 22 mostra corpos-de-prova pintados com o revestimento D. Inspeção após três semanas de imersão (superior) e após oitava semana de imersão (inferior).

[0069] A figura 23 mostra análise espectroscópica por ressonância de hidrogênio RMN-H do íon molecular m/z 510,6 da segunda síntese (ou seja, da reação de alquilação).

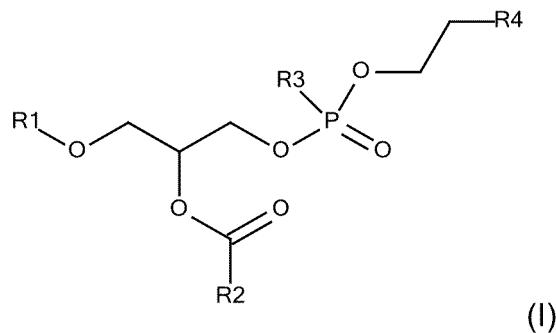
[0070] A figura 24 mostra análise espectrofotométrica por infravermelho (IV) do íon molecular m/z 510,6 (ou seja, da reação de alquilação).

[0071]

Descrição Detalhada da Invenção

[0072] Contexto dos compostos

[0073] Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta compostos representados pela fórmula (I)



e em que:

R1 é um grupo alquil contendo entre 1 e 30 átomos de carbono, compreendendo de 0 a 5 insaturações;

R2 é H ou grupo alquil contendo entre 1 e 30 átomos de carbono, compreendendo de 0 a 5 insaturações;

R3 é OH ou O⁻; e

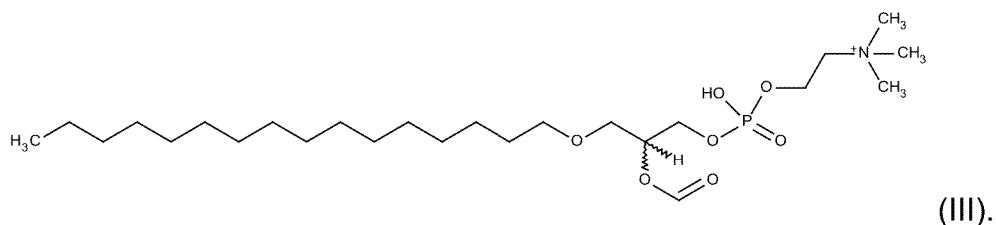
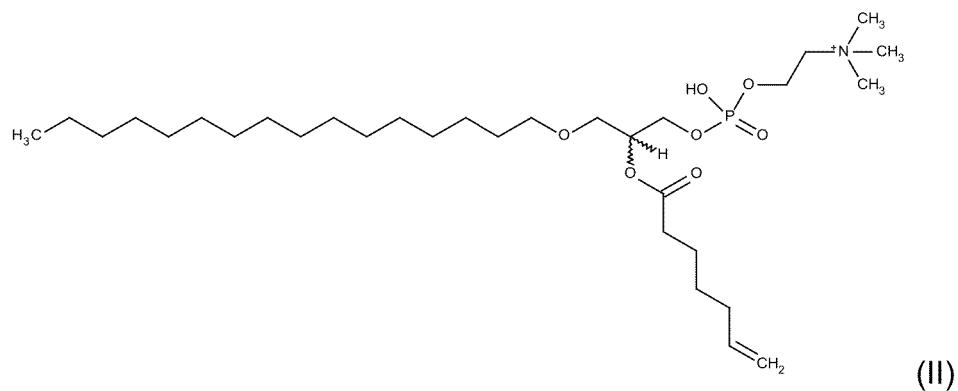
R4 é {N⁺(CH₃)₃} ou {N⁺H(CH₃)₂}.

[0074] Foi comprovado por meio de ensaios laboratoriais e de campo que estes compostos se mostram muito eficientes como biocidas e ativos anti-incrustantes. O grupo O-alquil tem papel importante na estrutura do composto e confere à molécula maior atividade, principalmente no que diz respeito às atividades biocida e anti-incrustante.

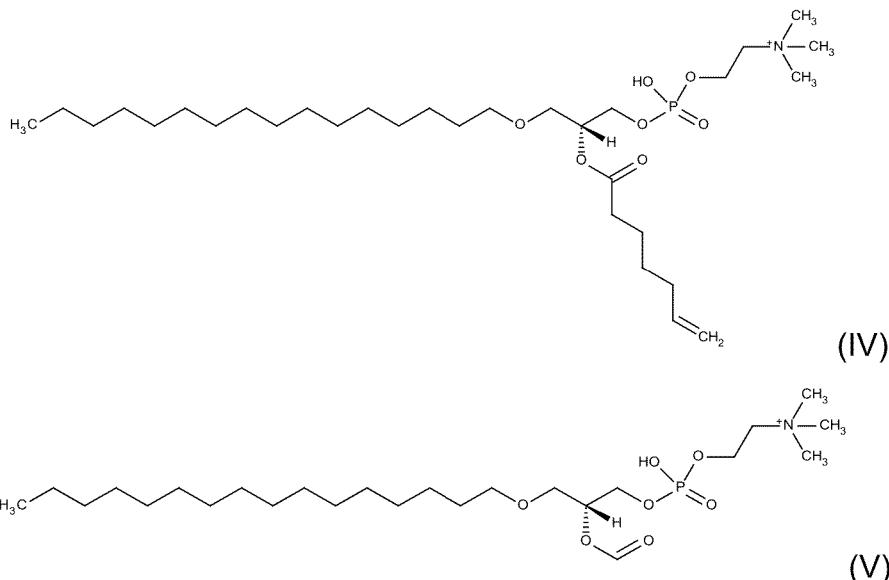
[0075] Em uma concretização, R1 é um grupo alquil contendo entre 5 e 25 átomos de carbono, compreendendo de 0 a 3 insaturações; e R2 é H ou grupo alquil contendo entre 1 e 20 átomos de carbono, compreendendo de 0 a 3 insaturações.

[0076] Em uma concretização, R1 é um grupo alquil contendo entre 10 e 20 átomos de carbono, compreendendo de 0 a 3 insaturações; e R2 é H ou grupo alquil contendo entre 1 e 15 átomos de carbono, compreendendo de 0 a 3 insaturações.

[0077] Em uma concretização, o composto é representado pela fórmula (II) ou pela fórmula (III):

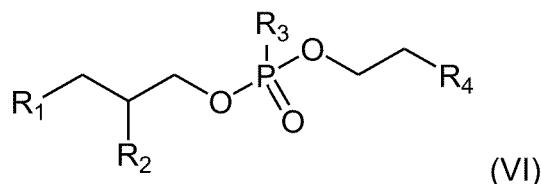


[0078] Em uma concretização, o composto é representado pela fórmula (IV) ou pela fórmula (V):



[0079] Contexto do Processo de Síntese dos Compostos

[0080] Em outro objeto, a presente invenção refere-se a um processo de síntese do composto representado pela fórmula (I), processo este compreendendo a alquilação de composto de fórmula (VI):



e em que:

R1 é um grupo hidroxila ou um grupo O-acil contendo de 1 a 30 átomos de carbono, compreendendo de 0 a 5 insaturações;

R2 é um grupo hidroxila ou um grupo O-acil contendo de 1 a 30 átomos de carbono, compreendendo de 0 a 5 insaturações;

R3 é OH ou O⁻; e

R4 é [N⁺(CH₃)₃] ou [N⁺H(CH₃)₂];

e em que a alquilação compreende as etapas de:

- contatar o composto de fórmula (VI) com solvente orgânico, haleto de alquila, e hidróxido alcalino, na presença de agente tensoativo;
- remoção do solvente orgânico;
- adição de álcool e hidróxido;

d) extração com solvente orgânico.

[0081] O processo foi desenvolvido a partir da metanolise de lecitinas de soja, cujo produto – composto de fórmula (VI), foi submetido à reação de alquilação, sendo então obtidas substâncias com estruturas químicas de éter-glicerofosfolipídios do tipo 1-hidroxi-2-O-alquil-sn-glicero-3-fosfocolina e/ou 1-O-alquil-2- hidroxi-sn-glicero-3-fosfocolina.

[0082] Em uma concretização, a alquilação compreende adicionalmente as etapas de:

- e) adsorção de água; e
- f) evaporação do solvente.

[0083] Em uma concretização, o solvente orgânico é escolhido do grupo consistindo de: 1,2-dicloroetano, clorofórmio, diclorometano, clorobenzeno, acetato de etila e éter etílico.

[0084] Em uma concretização, o haleto de alquila é um brometo de alquila, escolhido do grupo consistindo de: bromo-hexano, bromo-octano, bromo-decano, bromo-dodecano, bromo-tetradecano e bromo-octadecano.

[0085] Em uma concretização, o hidróxido alcalino é escolhido do grupo consistindo de: hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e hidróxido de lítio.

[0086] Em uma concretização, o agente tensoativo é escolhido do grupo consistindo de: hidrogênio sulfato de tetrabutilamônio, brometo de tetrabutilamônio, cloreto de cetil-trimetil amônio e tribrometo de trimetilfenilamônio.

[0087] Em uma concretização, a etapa a) da alquilação ocorre durante um intervalo de tempo que varia entre 100 e 140 minutos.

[0088] Em uma concretização, a etapa a) da alquilação ocorre durante um intervalo de tempo que varia entre 110 e 130 minutos.

[0089] Em uma concretização, a remoção do solvente orgânico é realizada através da utilização de sistemas de evaporação ou destilação a vácuo.

[0090] Em uma concretização, a remoção do solvente orgânico é realizada com um evaporador rotatório.

[0091] Em uma concretização, o álcool é escolhido do grupo consistindo de: metanol, etanol, propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol e 3-butanol.

[0092] Em uma concretização, o hidróxido é escolhido do grupo consistindo de: hidróxido de amônio, AgOH, Zn(OH)₂, Be(OH)₂ e Mg(OH)₂.

[0093] Em uma concretização, a etapa de adsorção de água é realizada pela adição de adsorvente escolhido do grupo consistindo de: sulfato de sódio anidro, carbonato de potássio anidro e sulfato de magnésio anidro.

[0094] Contexto da Composição

[0095] Em outro objeto, a presente invenção apresenta uma composição que compreende o composto representado pela fórmula (I).

[0096] Em uma concretização, o composto está em uma concentração que varia entre 1% p/p e 90% p/p.

[0097] Em uma concretização, o composto está em uma concentração que varia entre 1% p/p e 60% p/p.

[0098] Em uma concretização, o composto está em uma concentração que varia entre 1% p/p e 20% p/p.

[0099] Em uma concretização, o composto está numa concentração que varia entre 2% p/p e 10% p/p.

[0100] Em uma concretização, a composição compreende adicionalmente elementos escolhidos dentre:

- a) *binders* selecionados dentre cloreto de polivinila, resinas acrílicas, copolímero de cloreto de vinila-acetato de vinila, borrachas de butadieno-stireno-acrilonitrila, todos em sistemas de solventes e/ou dispersões aquosas.
- b) pigmentos orgânicos, pigmentos inorgânicos, corantes insolúveis;
- c) plastificantes;
- d) modificadores de viscosidade;
- e) combinações dos itens a) até d) acima.

[0101] Contexto do Processo de Produção de Composição

[0102] Em outro objeto, a presente invenção apresenta um processo de produção da referida composição compreendendo a etapa de adicionar o composto representado pela fórmula I a um veículo aceitável.

[0103] Em uma concretização o veículo aceitável compreende elementos escolhidos dentre:

- a) *binders* selecionados dentre cloreto de polivinila, resinas acrílicas, copolímero de cloreto de vinila-acetato de vinila, borrachas de butadieno-estireno-acrilonitrila, todos em sistemas de solventes e/ou dispersões aquosas.
- b) pigmentos orgânicos, pigmentos inorgânicos, corantes insolúveis;
- c) plastificantes;
- d) modificadores de viscosidade;
- e) combinações dos itens a) até d) acima.

[0104] Em uma concretização, a adição do composto, conforme definido anteriormente, a um veículo aceitável ocorre por: dispersão direta, formação de ligações químicas, incorporação por microencapsulação ou combinações destes meios.

[0105] Contexto da Composição Anti-incrustante

[0106] Em outro objeto, a presente invenção apresenta uma composição anti-incrustante caracterizada por compreender o composto representado pela fórmula (I).

[0107] Em uma concretização, o composto está em uma concentração que varia entre 1% p/p e 90%p/p.

[0108] Em uma concretização, o composto está em uma concentração que varia entre 1% p/p e 60%p/p.

[0109] Em uma concretização, o composto está em uma concentração que varia entre 1% p/p e 20%p/p.

[0110] Em uma concretização, o composto está numa concentração que varia entre 2%p/p e 10% p/p.

[0111] A composição anti-incrustante pode ser aplicada à superfície de inúmeros objetos, especialmente àqueles suscetíveis à incrustações por

estarem em contato constante, frequente ou intermitente com água salgada e/ou doce. Exemplos de tais superfícies incluem, sem limitações, navios, barcos, iates, veleiros, botes, submarinos, balsas, lanchas, fragatas, porta-aviões, quebra-gelo, barco a remo, saveiro, rebocadores. Outras modalidades incluem ainda pranchas de surfe, windsurfe, esqui aquático. A superfície pode ainda ser de uma boia, de um cais, de um quebra-mar, plataformas de petróleo, cercas de piscicultura, redes de pesca, gaiolas subaquáticas. Outros objetos como tanques de oxigênio e equipamentos de mergulho, periscópios, lemes, hélices, quilhas.

[0112] Além dessas superfícies, equipamentos ligados a tratamento de águas, dessalinização, usinas hidrelétricas, e processamento de alimentos ou qualquer outra indústria que utilize soluções aquosas também são considerados superfícies adequadas.

[0113] Membranas e filtros também são considerados superfícies adequadas para revestimento de acordo com a presente invenção. Equipamentos industriais como tubulações, válvulas, bombas, condensadores, evaporadores e trocadores de calor são considerados superfícies adequadas para revestimento de acordo com a presente invenção.

[0114] A composição anti-incrustante da presente invenção compreende excipientes comumente encontrados para esse tipo de composição no estado da técnica, além de poder conter outros ativos anti-incrustantes conhecidos.

[0115] Em uma concretização, a composição anti-incrustante compreende adicionalmente outro ativo anti-incrustação, selecionado do grupo que compreende antifúngicos, algicidas, pesticidas e combinações dos mesmos.

[0116] Em uma concretização, a composição anti-incrustante compreende adicionalmente elementos escolhidos dentre:

- a) *binders* selecionados dentre cloreto de polivinila, resinas acrílicas, copolímero de cloreto de vinila-acetato de vinila, borrachas de butadieno-stireno-acrilonitrila, todos em sistemas de solventes e/ou dispersões aquosas.
- b) pigmentos orgânicos, pigmentos inorgânicos, corantes insolúveis;

- c) plastificantes;
- d) modificadores de viscosidade;
- e) combinações dos itens a) até d) acima.

[0117] Em uma concretização, a adição do composto, conforme definido anteriormente, a um veículo aceitável ocorre por: dispersão direta, formação de ligações químicas, incorporação por microencapsulação ou combinações destes meios.

[0118] Contexto do Processo de Produção da Composição Anti-Incrustante

[0119] Em outro objeto, a presente invenção apresenta um processo de produção da referida composição anti-incrustante compreendendo a etapa de adicionar o composto conforme definido anteriormente a um veículo aceitável.

[0120] Em uma concretização o veículo aceitável comprehende elementos escolhidos dentre:

- a) *binders* selecionados dentre cloreto de polivinila, resinas acrílicas, copolímero de cloreto de vinila-acetato de vinila, borrachas de butadieno-stireno-acrilonitrila, todos em sistemas de solventes e/ou dispersões aquosas.
- b) pigmentos orgânicos, pigmentos inorgânicos, corantes insolúveis;
- c) plastificantes;
- d) modificadores de viscosidade;
- e) combinações dos itens a) até d) acima.

[0121] Em uma concretização, a adição do composto de fórmula (I) a um veículo aceitável ocorre por: dispersão direta, formação de ligações químicas, incorporação por microencapsulação ou combinações destes meios.

[0122] Contexto da Composição Biocida

[0123] Em outro objeto, a presente invenção apresenta uma composição biocida que comprehende composto conforme definido anteriormente.

[0124] Em uma concretização, o composto está em uma concentração que varia entre 1% p/p e 90% p/p.

[0125] Em uma concretização, o composto está em uma concentração que varia entre 1% p/p e 60% p/p.

[0126] Em uma concretização, o composto está em uma concentração que varia entre 1% p/p e 20%p/p.

[0127] Em uma concretização, o composto está numa concentração que varia entre 2%p/p e 10%/p/p.

[0128] Em uma concretização, a composição comprehende adicionalmente outro ativo biocida, selecionado do grupo que comprehende antifúngicos, algicidas, pesticidas e combinações dos mesmos.

[0129] Em uma concretização, a composição comprehende adicionalmente elementos escolhidos dentre:

- a) *binders* selecionados dentre cloreto de polivinila, resinas acrílicas, copolímero de cloreto de vinila-acetato de vinila, borrachas de butadieno-stireno-acrilonitrila, todos em sistemas de solventes e/ou dispersões aquosas.
- b) pigmentos orgânicos, pigmentos inorgânicos, corantes insolúveis;
- c) plastificantes;
- d) modificadores de viscosidade;
- e) combinações dos itens a) até d) acima.

[0130] Contexto do Processo de Produção de Composição Biocida

[0131] Em outro objeto, a presente invenção apresenta um processo de produção da referida composição biocida comprehendendo a etapa de adicionar o composto conforme definido anteriormente a um veículo aceitável.

[0132] Em uma concretização o veículo aceitável comprehende elementos escolhidos dentre:

- a) *binders* selecionados dentre cloreto de polivinila, resinas acrílicas, copolímero de cloreto de vinila-acetato de vinila, borrachas de butadieno-stireno-acrilonitrila, todos em sistemas de solventes e/ou dispersões aquosas.
- b) pigmentos orgânicos, pigmentos inorgânicos, corantes insolúveis;
- c) plastificantes;
- d) modificadores de viscosidade;
- e) combinações dos itens a) até d) acima.

[0133] Em uma concretização, a adição do composto de fórmula (I) a um veículo aceitável ocorre por: dispersão direta, formação de ligações químicas, incorporação por microencapsulação ou combinações destes meios.

[0134] Contexto do Método Anti-Incrustante

[0135] Em outro objeto, a presente invenção apresenta um método anti-incrustante que compreende contatar composto de fórmula (I) com superfície adequada à submersão aquática.

[0136] Em uma concretização, a superfície adequada à submersão aquática é escolhida dentre: cascos de navios, barcos, iates, veleiros, botes, submarinos, balsas, lanchas, fragatas, porta-aviões, quebra-gelo, barco a remo, saveiro, rebocadores, pranchas de surfe, windsurfe, esqui aquático, boias, cais, quebra-mar, plataformas de petróleo, cercas de piscicultura, redes de pesca, gaiolas subaquáticas, tanques de oxigênio e equipamentos de mergulho, periscópios, lemes, hélices, quilhas, superfícies de equipamentos ligados a tratamento de águas, dessalinização, usinas hidrelétricas, e processamento de alimentos, membranas, filtros, tubulações, válvulas, bombas, condensadores, evaporadores, trocadores de calor e combinações dos mesmos.

[0137] Em uma concretização, a submersão aquática é em meio marinho.

[0138] Contexto do Método Biocida

[0139] Em outro objeto, a presente invenção apresenta um método biocida que compreende contatar composto de fórmula (I) com micro-organismos e/ou macro-organismos aquáticos.

[0140] Em uma concretização, os micro-organismos são escolhidos do grupo consistindo de: bactérias, cianobactérias, diatomáceas, protozoários ou rotíferas.

[0141] Em uma concretização, os macro-organismos são escolhidos do grupo consistindo de: moluscos, briozoários, poliquetas, balanídeos, crustáceos ou algas.

[0142] Contexto do Uso do Composto

[0143] Em outro objeto, a presente invenção apresenta uso do composto de fórmula (I) para a prevenção de bioincrustação.

[0144] Em uma concretização, o composto está em uma concentração que varia entre 1% p/p e 90% p/p.

[0145] Em uma concretização, o composto está em uma concentração que varia entre 1% p/p e 60% p/p.

[0146] Em uma concretização, o composto está em uma concentração que varia entre 1% p/p e 20% p/p.

[0147] Em uma concretização, o composto está numa concentração que varia entre 2%p/p e 10% p/p.

Exemplo 1. Realização Preferencial

[0148] Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

Exemplo I – Síntese de Compostos Anti-Incrustantes

[0149] Reação de metanolise (1^a etapa da síntese)

[0150] A 1a etapa da síntese ocorreu conforme a reação de metanolise revelada em no documento US8657943 (B2). Desta forma, a reação de metanolise envolveu o tratamento da lecitina de soja com uma solução de metóxido de sódio em metanol, sendo realizada sob agitação mecânica, sem aquecimento, em um reator de vidro de 2000mL (cinco juntas 24x40mm) equipado com um condensador de refluxo com água fria e um agitador mecânico tipo haste e hélice. Foram utilizados 1000mL de metanol, 3g de sódio metálico e 40g de lecitina de soja. A mistura reacional foi deixada sob forte agitação durante 72 horas a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). Para retirada do produto final de reação, transferiu-se a mistura reacional para um bêquer e efetuou-se uma filtração por gravidade em papel de filtro, sendo obtido um produto sólido e um resíduo oleoso.

[0151] O sólido filtrado foi submetido á remoção de substâncias voláteis utilizando um dessecador de vidro sob vácuo. O produto sólido final continha

33,4g tendo um aspecto levemente amarelado, consistência macia e odor levemente rançoso, o resíduo oleoso resultante, após completa evaporação do metanol, forneceu 6g de material.

[0152] Reação de alquilação (2^a etapa da síntese)

[0153] A 2^a etapa da síntese foi realizada em um balão sob agitação magnética, onde foram adicionados uma fração do sólido produto da reação de metanolise, 1,2-dicloroetano, 1- bromo-hexadecano e uma solução aquosa de hidróxido de sódio na presença de hidrogênio sulfato de tetrabutilamônio.

[0154] A reação foi mantida sob forte agitação por 2 horas. Após este tempo, efetuou-se a remoção do dicloroetano, usando um evaporador rotatório, e se adicionou uma mistura de metanol e hidróxido de amônio em excesso à reação. Manteve-se a reação sob agitação por mais 2 horas, e, em seguida, evaporou-se o metanol, obtendo-se um produto pastoso de cor amarela com leve tonalidade marron. Em seguida, extraiu-se a reação com diclorometano e lavou-se com água destilada. Adicionou-se à fase orgânica obtida sulfato de sódio anidro, o solvente orgânico foi evaporado, sendo obtido os produtos alquilados com rendimento de 60%.

[0155] Produtos das sínteses

[0156] Reação de metanolise (1^a Síntese)

[0157] A análise realizada por espectrometria de massas da corrente eluindo do cromatógrafo a líquido produziu o CIT (Figura 2) - aqui apresentado em comparação ao CIT obtido para os padrões de GPC e PAF - a partir do qual foi realizada a avaliação dos íons moleculares registrados durante o intervalo de tempo em que se observou variação na linha base, ou seja, do quinto ao décimo-primeiro minuto.

[0158] A Figura 3 apresenta o espectro de massas dos íons eluindo entre o quinto e o décimo- primeiro minuto. Nele se pode observar que o componente mais intenso é o íon m/z 696,5, o que pode indicar uma deficiência na conversão da reação realizada, pois os compostos hidroxilados esperados

desta reação tenderiam a ter razões massa carga menores, variando entre m/z 350 a 550.

[0159] A Figura 4 apresenta os espectros relacionados aos picos eluídos nos tempos de retenção de 6.3 e 6.8 minutos, os quais apresentaram lipofilicidades mais próximas dos compostos PAF e Lyso-PAF, podendo, deste modo, aqueles compostos apresentarem estruturas condizentes com compostos PAF-análogos.

[0160] Entre o quinto e o sétimo minutos foram observados e avaliados os íons moleculares, ordenados por tempo de retenção: m/z 439,5 e 328,4. As Figuras 5a e 6a apresentam os espectros de massas do tipo EM2 para estes íons moleculares e as Figuras 5b e 6b apresentam as respectivas propostas para os íons produtos e seus caminhos de fragmentação.

[0161] Cabe ainda observar que as amostras sob análise, devido ao sistema de solventes usado na fase móvel, ficaram submetidas a possível protonação, e, deste modo, em referência ao que dita a Regra do Nitrogênio, os íons do tipo $(M+H)^+$ dispondo de razões massa/carga com valores ímpares ficaram sobre suspeita de possivelmente não apresentarem nitrogênio em sua estrutura. Deste modo, inicialmente, o íon molecular m/z 439,4 foi considerado como não apresentando nitrogênio em sua molécula e, acrescido o fato de seu baixo tempo de retenção, ele foi vislumbrado e tratado como sendo um possível glicerofosfato ácido (GPA), tendo sido sua estrutura proposta como sendo Lyso-GPA (18:0) (ver figura 5b).

[0162] Para o íon molecular m/z 328,5 foi facilmente observado o íon produto m/z 184, indicando tratar-se de um GPC. Após avaliação de sua seqüência de fragmentação foi considerado tratar-se do Lyso-GPC (4:0) (ver figura 6b), o qual se acredita ser produto de reações paralelas da metanólise.

[0163] No intervalo de eluição entre 7.0 e 8.5 minutos, o somatório dos íons moleculares (Figura 7) forneceu como principais componentes os íons m/z 696,5 e 714,5.

[0164] Entende-se aqui que as condições experimentais usadas na análise proporcionaram uma aceitável distribuição e separação dos lipídios tratados, sete minutos iniciais, daqueles mais ramificados e/ou não reagidos, como é o caso das glicerofosfocolina m/z 780,6; 816,6 e 844,7 observadas na faixa dos 10 minutos (Figura 11).

[0165] A espectrometria de massas permitiu avaliar que a reação de metanolise alcançou uma boa conversão da matéria-prima lecitina de soja, essencialmente glicerofosfolipídios diacilados, em produtos com menores lipofilicidades, produzindo uma mistura de compostos PAF-análogos e de ácidos lyso-fosfatídicos, tendo sido obtido como principais íons moleculares os íons m/z 328,5; 439,5 e 714,5 , os quais foram, respectivamente, relacionados estruturalmente ao compostos I-OH-2-butil-sn-glicero-3-fosfocolina; ácido I-OH-2-octadecil- sn-glicerofosfórico e ao composto PAF-análogo GPC(18:3/0-14:0), este último possivelmente um artefato com uma ligação dupla adicional, possivelmente não gerado pela reação de metanolise, do composto GPC(18:2/0-14:0) previamente identificado na matéria- prima.

[0166] Reação de alquilação. 2^a etapa da Síntese

[0167] A análise realizada por espectrometria de massas da corrente eluindo do cromatógrafo a líquido produziu o CIT a partir do qual foi realizada a avaliação dos íons moleculares registrados durante o intervalo de tempo em que se observou variação na linha base, ou seja, do quinto ao vigésimo minuto. A Figura 12 apresenta o espectro de massas dos íons eluindo entre o quinto e o vigésimo minuto. Nele se pode observar que os principais componentes possuem razão massa carga variando entre m/z 480 e 620, tendo como íons moleculares mais intensos, os íons m/z 510,6 e 592,6.

[0168] A Figura 13 apresenta, em aspecto geral, os espectros de massas relacionados aos picos eluídos nos tempos de retenção entre 5 e 11 minutos, os quais apresentam lipofilicidade de mesma ordem dos padrões de GPC utilizados. A Figura 14 apresenta, também em aspecto geral, os espectros de massas relacionados aos picos com lipofilicidade superior aos GPC padrões,

sendo possível observar após 15 minutos, acredita-se devido à alta concentração da amostra injetada no CLAE, íons moleculares com relação massa carga correspondentes aquelas normalmente relacionados a glicerolipídios do tipo diacilglicerol e triacilglicerol, neste caso, originários da matéria-prima usada.

[0169] Dos principais íons moleculares observados, foram escolhidos e analisados os seguintes íons mais intensos obtidos na faixa do nono minuto (Figura 15): m/z 510,6 e 592,6, considerados os principais componentes do produto obtido pela reação de alquilação.

[0170] Para realização das fragmentações, uma amostra da 2a etapa da síntese foi tratada com ácido fórmico e introduzida por infusão direta no espectrômetro de massas, sendo obtido os espectros, em modo positivo, dos íons produtos EM2 e EM3 (Figuras 16a e 17a) para os íons moleculares m/z 510,6 e 592,6. Os principais íons produtos obtidos por EM2 e EM3, as propostas para os íons moleculares m/z 510,6 e 592,6 e seus respectivos caminhos de fragmentação são apresentadas nas figuras 16b e 17b.

Exemplo II – Avaliação de Atividade Biocida e/ou Anti-Incrustante

[0171] Nos testes de campo, placas metálicas revestidas com diferentes esquemas de pintura (corpos de prova), preparados pela empresa International Tintas - Akzo Nobel, foram mantidas submersas na Baía da Guanabara - RJ, sendo retiradas em diferentes intervalos de tempo, variando de dias a meses, e então avaliadas em relação às diferentes espécies de macro-organismos marinhos aderidos e seus percentuais de cobertura.

[0172] Testes de campo com tintas isentas de cobre

[0173] Os testes de campo usando o produto da 2^a etapa da síntese foram realizados pela empresa International Tintas - Akzo Nobel, sendo utilizado um procedimento comparativo entre quatro diferentes revestimentos anti-incrustante e um controle, com duas réplicas cada, aplicados em placas de aço carbono (corpos-de-prova) medindo (15cm x 30cm). Os corpos- de-prova foram mantidos submersos diretamente na baía de Guanabara-RJ, usando-se balsas

flutuantes, sendo avaliados, quanto à presença de limo e cracas, depois de passado um período de três semanas e, complementarmente, após oito semanas de imersão.

[0174] Todos os corpos-de-prova foram aprontados pela empresa International Tintas - Akzo Nobel, empregando uma tinta base isenta de cobre e aditivos biocidas (boosters), de sua linha comercial, tendo sido preparados os seguintes revestimentos:

Revestimento A - Tinta anti-incrustante comercial *Micron premium*⁷ (isenta de cobre) tendo o produto da 2^a síntese (5% p/p) mais o biocida *Econeia*⁸ de linha comercial (2% p/p) como biocidas coadjuvantes;

Revestimento B - Tinta anti-incrustante comercial *Micron Premium* tendo somente o produto da 2^a síntese (5% p/p) como biocida coadjuvante;

Revestimento C - Tinta anti-incrustante comercial *Micron Premium* tendo somente o biocida *Econeia* (2% p/p) como biocida coadjuvante;

Revestimento D - Tinta anti-incrustante comercial *Micron Premium* tendo o produto da 2^a síntese (10% p/p) mais o biocida *Econeia* de linha comercial (2% p/p) como biocidas coadjuvantes; e

Controle sem anti-incrustante - Tinta marítima anticorrosiva *Intertuf Vinyl*.

[0175] Produto da 2^a síntese. Utilizando tinta base isenta de cobre

[0176] Em todos os tratamentos utilizados, com exceção daquele sem produto biocida (controle), foi observada uma muito boa tolerância ao desenvolvimento de limo e a fixação de cracas. As figuras 18 a 22 apresentam as condições observadas após uma imersão contínua de 3 semanas no campo de testes da empresa *International* tintas, localizado na Baía da Guanabara. No painel controle sem biocida, pintado somente com a tinta primer anticorrosiva, foi observado uma massiva presença de limo e de cracas (Figura 18), mostrando a condição extrema do ambiente marinho da baía da Guanabara com relação à incrustação marinha.

[0177] Nos painéis pintados com o revestimento A (tinta base *Micron Premium* + 5% biocida 2^a síntese + 2% biocida comercial ECONEA), verificou-se

somente uma pequena formação de limo e a total ausência de cracas até a 3^a semana, sendo observado uma intensificação da presença de limo na oitava semana, porém com ainda muito boa ação contra o assentamento de cracas (Figura 19).

[0178] Nos painéis pintados com o revestimento B (tinta base Micron Premium + 5% biocida 2^a síntese), verificou-se também a total ausência de cracas até a 3^a semana e uma leve presença de cracas na oitava semana (Figura 20).

[0179] Nos painéis pintados com o revestimento C (tinta base Micron Premium + 2% biocida comercial ECONEA), verificou-se também somente uma pequena formação de limo e a ausência de cracas até a terceira semana de imersão, porém, após a oitava semana verificou-se a presença de limo, de muito pouca cracas e de material não consolidado (Figura 21).

[0180] Nos painéis pintados com o revestimento D (tinta base Micron Premium + 10% biocida 2^a síntese + 2% biocida comercial ECONEA), verificou-se uma pequena formação de limo e a ausência de cracas até a terceira semana e muito pouca formação de limo e cracas após a oitava semana (Figura 22).

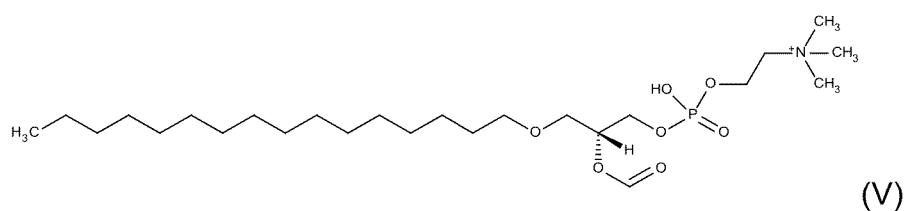
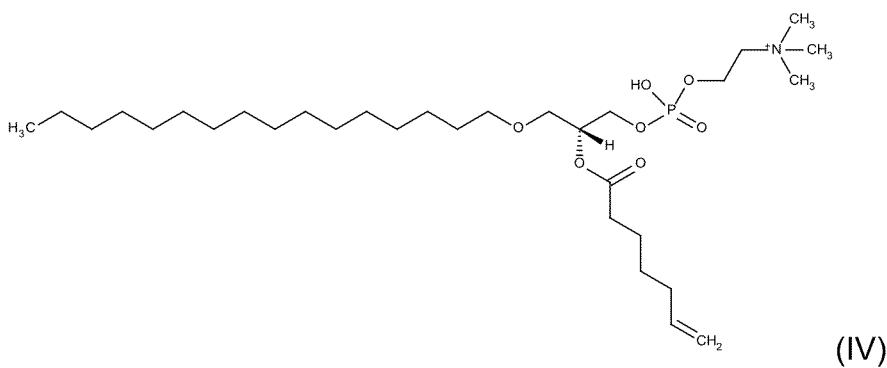
[0181] Deste modo, conclui-se que:

[0182] 1º) Embora o desempenho anti-incrustante do produto da reação de metanolise (1^a síntese) não tenha alcançado aquele do revestimento comercial convencional contendo cobre e aditivos biocidas, foi observado uma significativa redução do processo sucessional e do crescimento da bioincrustação em relação ao controle, indicando que o seu uso substituindo os aditivos biocidas convencionais das tintas a base de cobre se mostra muito promissor, principalmente pela possibilidade de redução dos custos de fabricação, por ser um composto produzível a partir de matéria-prima pouco onerosa e adicionalmente, pela possibilidade da redução da carga de metais na tinta; e

[0183] 2º) O produto da 2^a síntese se mostra muito mais eficiente como biocida coadjuvante em tintas anti-incrustante, sendo importante ressaltar a sua atividade anti-incrustante contra o crescimento de espécies de diatomáceas,

grupo representativo dos principais micro-organismos formadores do biofilme, os quais não se conseguem conter satisfatoriamente pelo uso dos produtos anti-incrustante comerciais atualmente disponíveis. Entende-se aqui que o seu uso possa ser de fato relevante ao considerar-se uma possível substituição de aditivos biocidas organoclorados (ex. ECONEA) hoje utilizados em tintas marítimas anti-incrustantes, principalmente para uso nas novas tintas isentas de cobre.

[0184] Exemplos de principais compostos com atividade anti-incrustante obtidos na 2^a. síntese (alquilação revelada no presente pedido de patente) estão indicados a seguir, sendo os compostos (IV) e (V), em que o composto (IV) é um glicerofosfolipídio com peso molecular de 592,5 (PM = 592,5) e grupo O-alquil contendo 16 átomos de carbono; e o composto (V) é um glicerofosfolipídio com peso molecular de 510,4 (PM = 510,4), com o grupo O-alquil contendo 16 átomos de carbono.

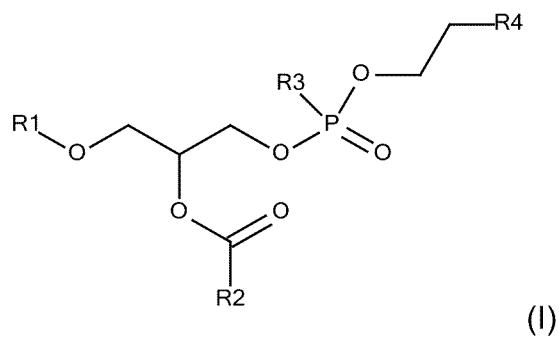


[0185] Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes, abrangidas no escopo das reivindicações anexas.

Reivindicações

COMPOSTO, PROCESSO DE SÍNTESE DO COMPOSTO, COMPOSIÇÃO, PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÃO, COMPOSIÇÃO ANTI-INCUSTANTE, PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÃO ANTI-INCUSTANTE, COMPOSIÇÃO BIOCIDA, PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÃO BIOCIDA, MÉTODO ANTI-INCUSTANTE, MÉTODO BIOCIDA E USO DO COMPOSTO

1. Composto **caracterizado** por ser de acordo com a fórmula (I)



em que

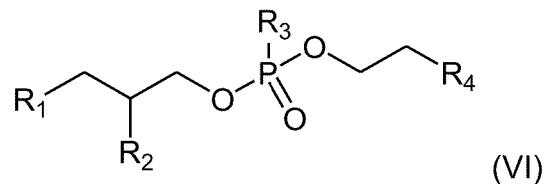
R1 é um grupo alquil contendo entre 1 e 30 átomos de carbono, compreendendo de 0 a 5 insaturações;

R2 é H ou grupo alquil contendo entre 1 e 30 átomos de carbono, compreendendo de 0 a 5 insaturações;

R3 é OH ou O⁻; e

R4 é {N⁺(CH₃)₃} ou {N⁺H(CH₃)₂}.

2. Processo de síntese do composto conforme definido na reivindicação 1, **caracterizado** por compreender alquilação de composto de fórmula (VI)



e em que:

R1 é um grupo hidroxila ou um grupo O-acil contendo de 1 a 30 átomos de carbono, compreendendo de 0 a 5 insaturações;

R2 é um grupo hidroxila ou um grupo O-acil contendo de 1 a 30 átomos de carbono, compreendendo de 0 a 5 insaturações;

R3 é OH ou O⁻; e

R4 é [N⁺(CH₃)₃] ou [N⁺H(CH₃)₂];

e em que a alquilação compreende as etapas de:

a) contatar o composto de fórmula (VI) com solvente orgânico, haleto de alquila, e hidróxido, na presença de agente tensoativo;

b) remoção do solvente orgânico;

c) adição de álcool e hidróxido;

d) extração com solvente orgânico;

3. Composição **caracterizada** por compreender o composto conforme definido na reivindicação 1.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizada** pelo composto estar numa concentração que varia entre 1% p/p e 90% p/p.

5. Processo de produção de composição conforme definida na reivindicação 3 ou 4, **caracterizado** por compreender etapa de adicionar o composto a um veículo aceitável.

6. Composição anti-incrustante **caracterizada** por compreender composto conforme definido na reivindicação 1.

7. Composição, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizada** por compreender adicionalmente outro ativo anti-incrustante, selecionado do grupo que compreende antifúngicos, algicidas, pesticidas e combinações dos mesmos.

8. Processo de produção de composição anti-incrustante, conforme definida na reivindicação 6 ou 7, **caracterizado** por compreender etapa de adicionar o composto a um veículo aceitável.

9. Composição biocida **caracterizada** por compreender o composto conforme definido na reivindicação 1.

10. Composição, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizada** por compreender adicionalmente outro ativo biocida, selecionado do grupo consistindo de: antifúngicos, algicidas, pesticidas e combinações dos mesmos.

11. Processo de produção de composição biocida, conforme definida na reivindicação 12 ou 13, **caracterizado** por compreender etapa de adicionar o composto, conforme definido nas reivindicações 1 a 4, a um veículo aceitável.

12. Método anti-incrustante **caracterizado** por compreender contatar composto conforme definido na reivindicação 1 com superfície adequada à submersão aquática ou flutuação.

13. Método biocida **caracterizado** por compreender contatar composto conforme definido na reivindicação 1 com micro-organismos e/ou macro-organismos aquáticos.

14. Uso do composto conforme definido na reivindicação 1, **caracterizado** por ser para a prevenção de bioincrustação.

FIGURAS

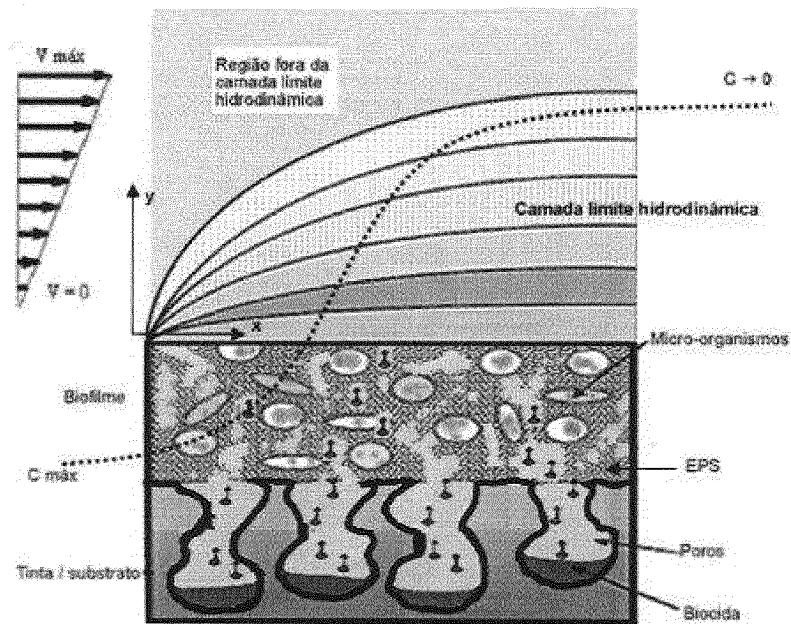


Figura 1

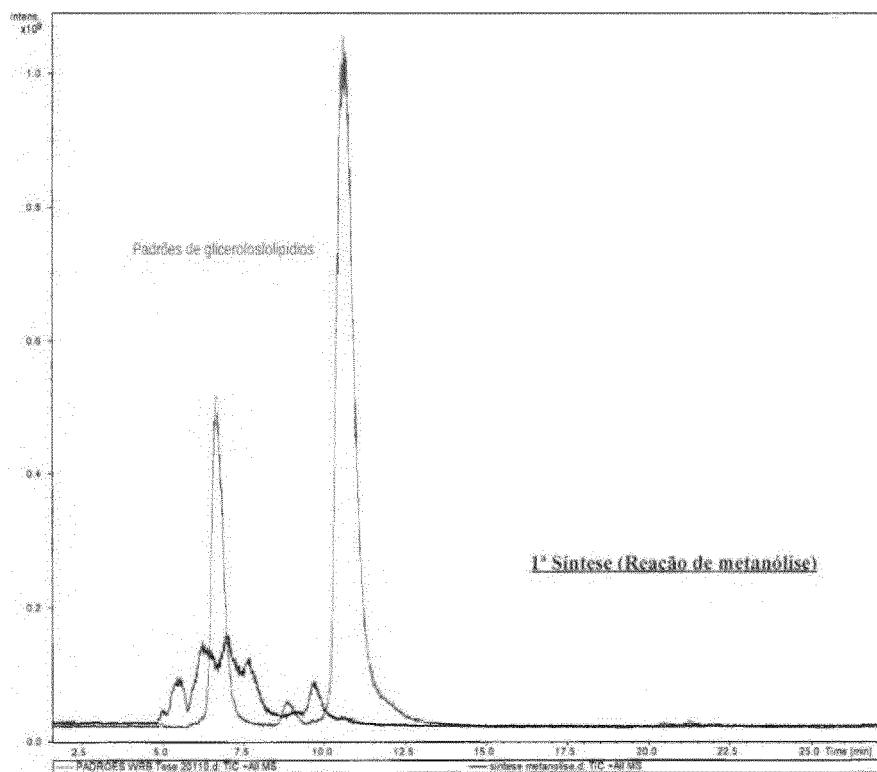


Figura 2

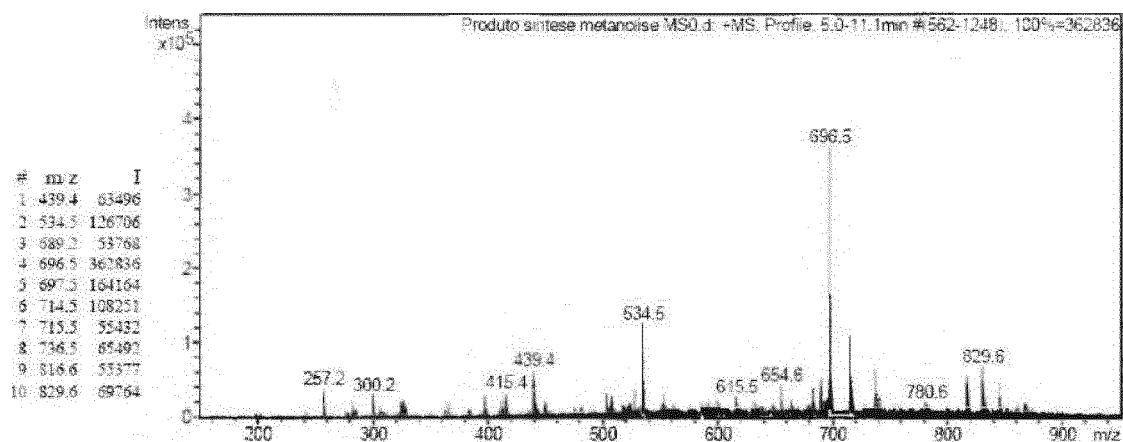


Figura 3

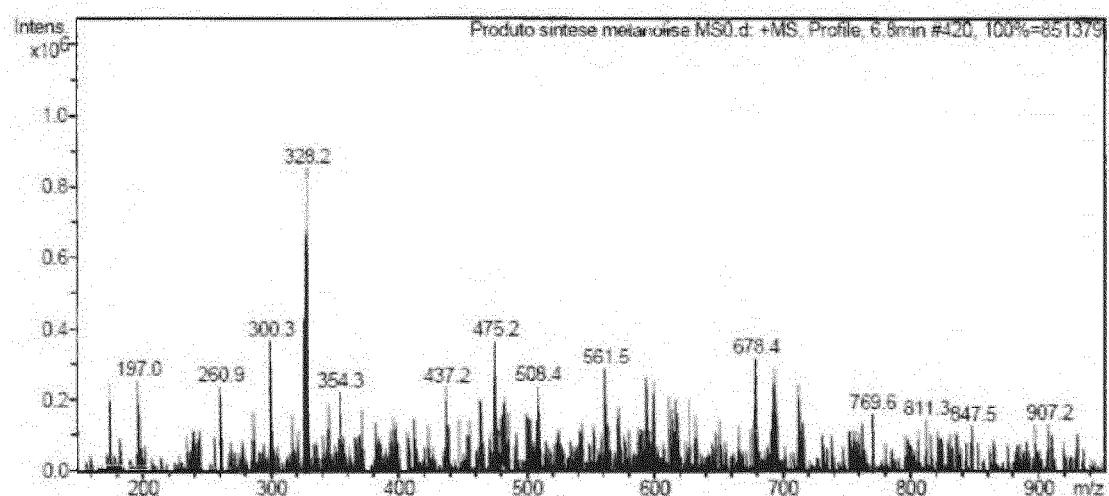
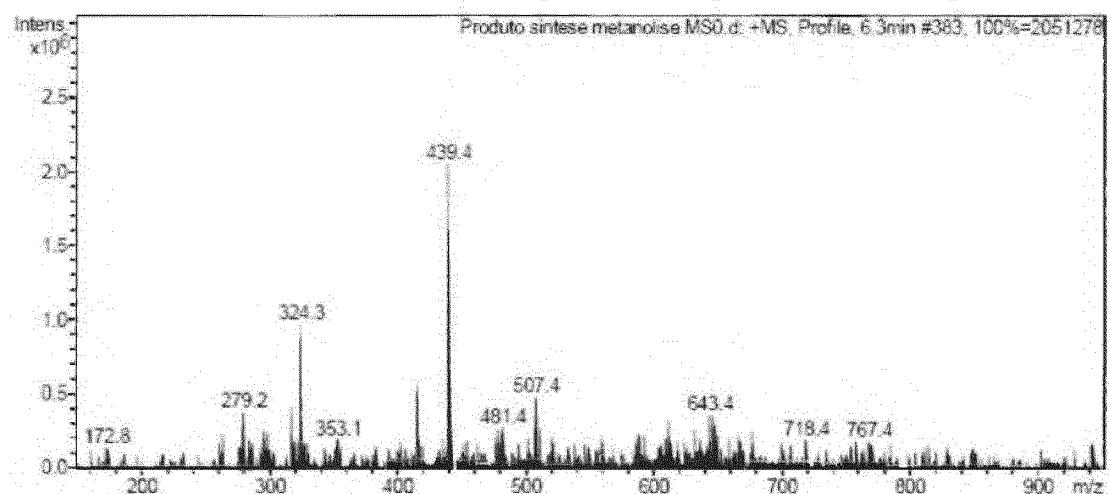


Figura 4

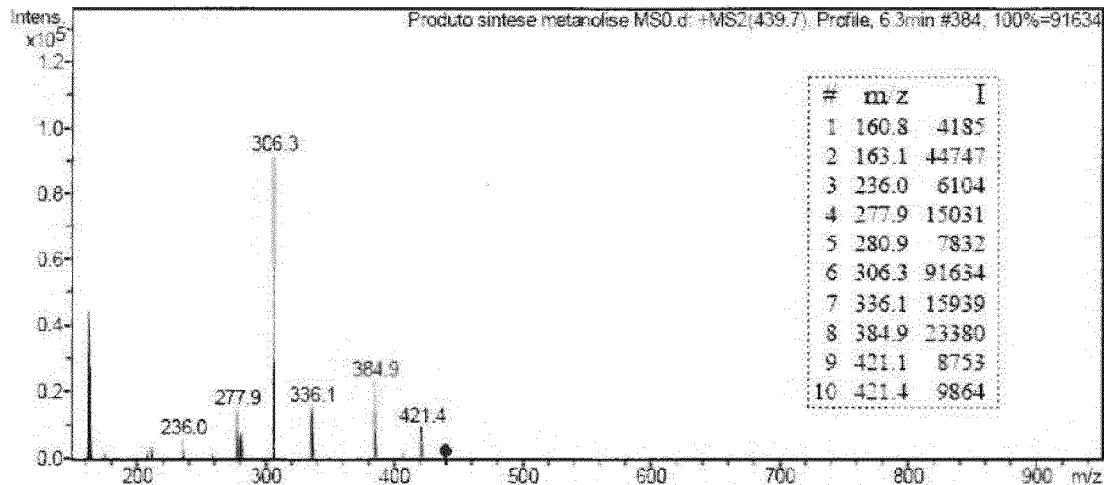


Figura 5a

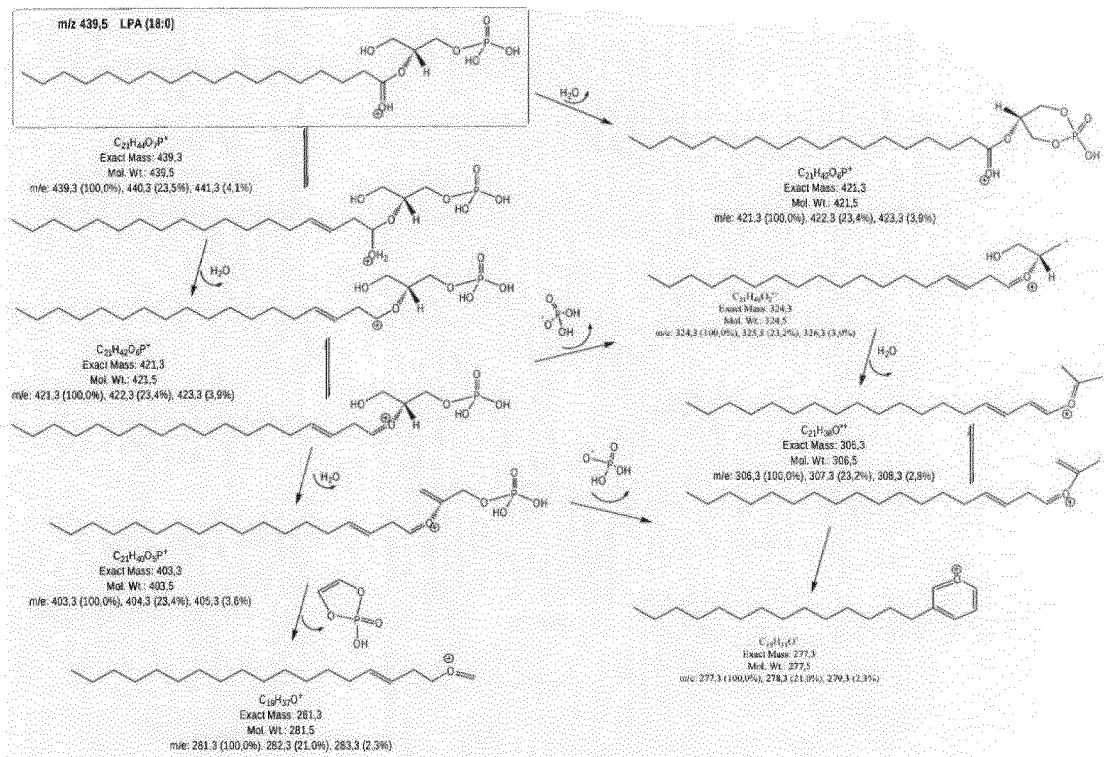


Figura 5b

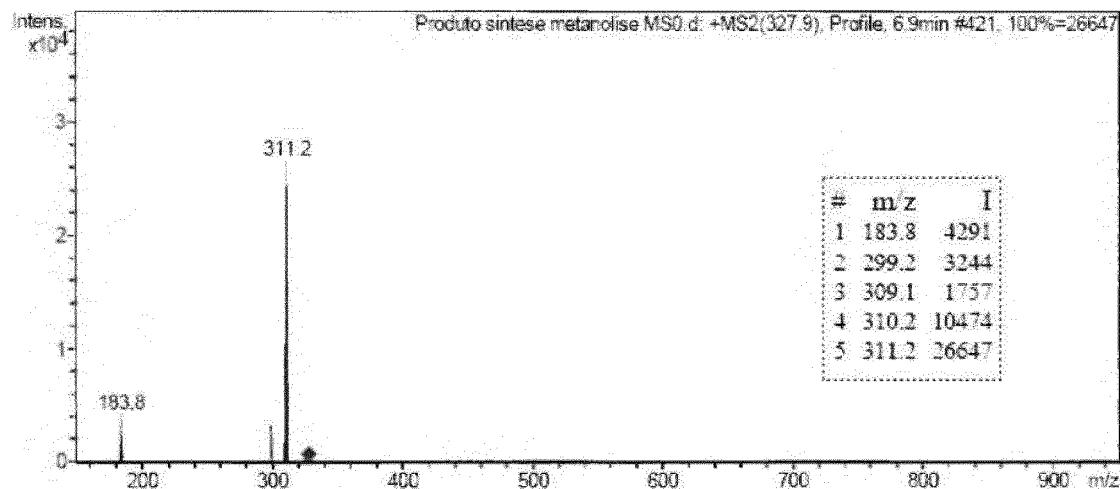


Figura 6a

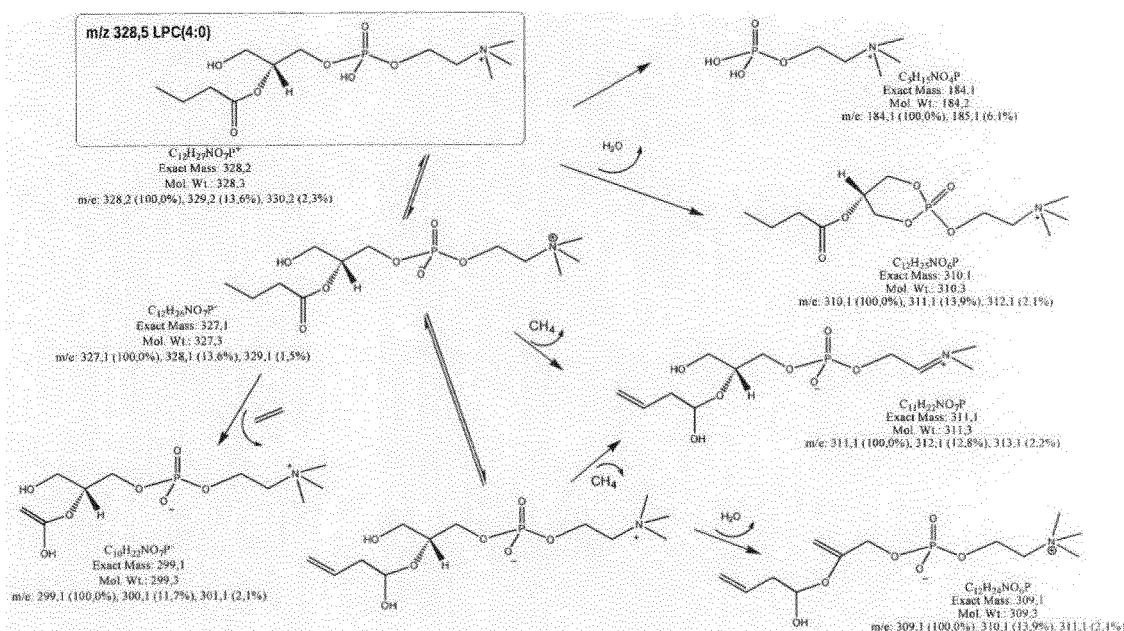


Figura 6b

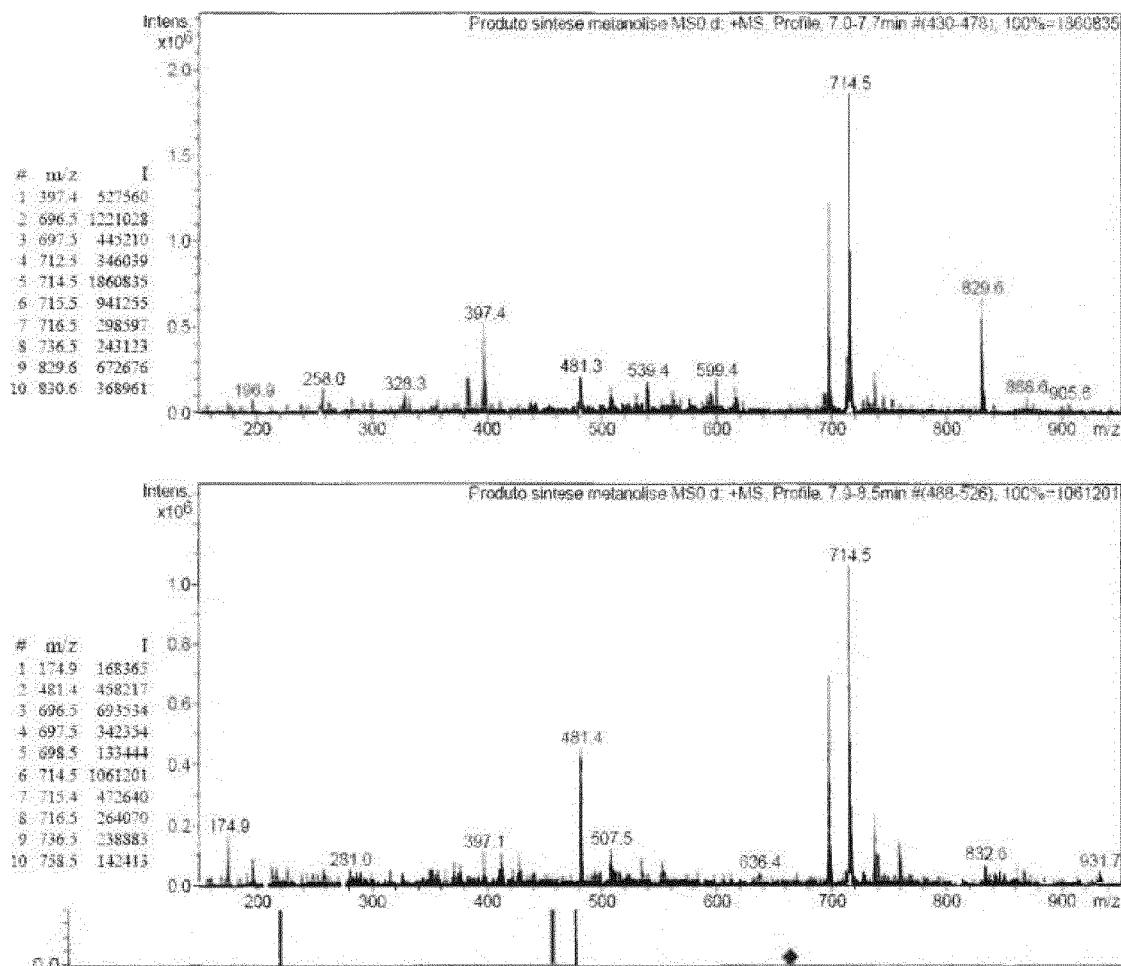


Figura 7

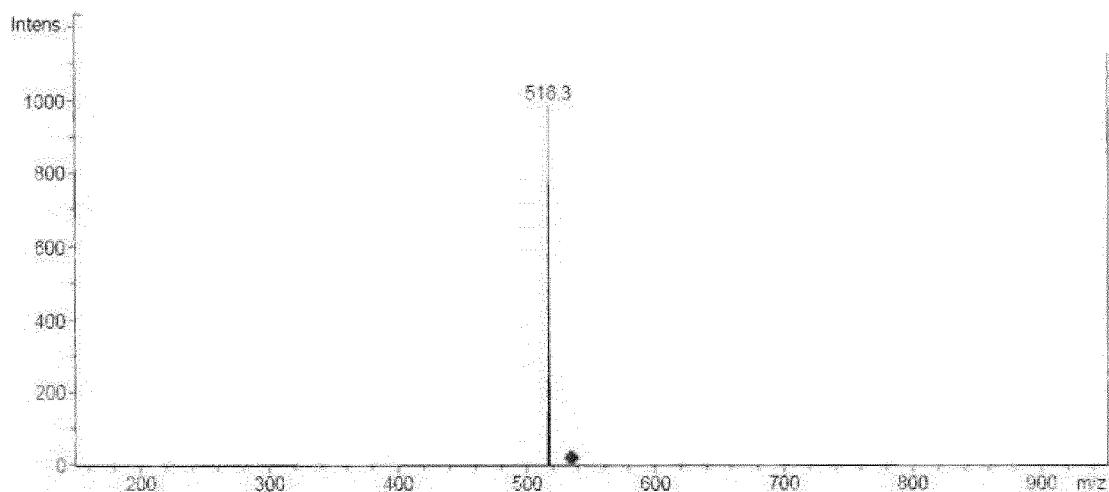


Figura 8

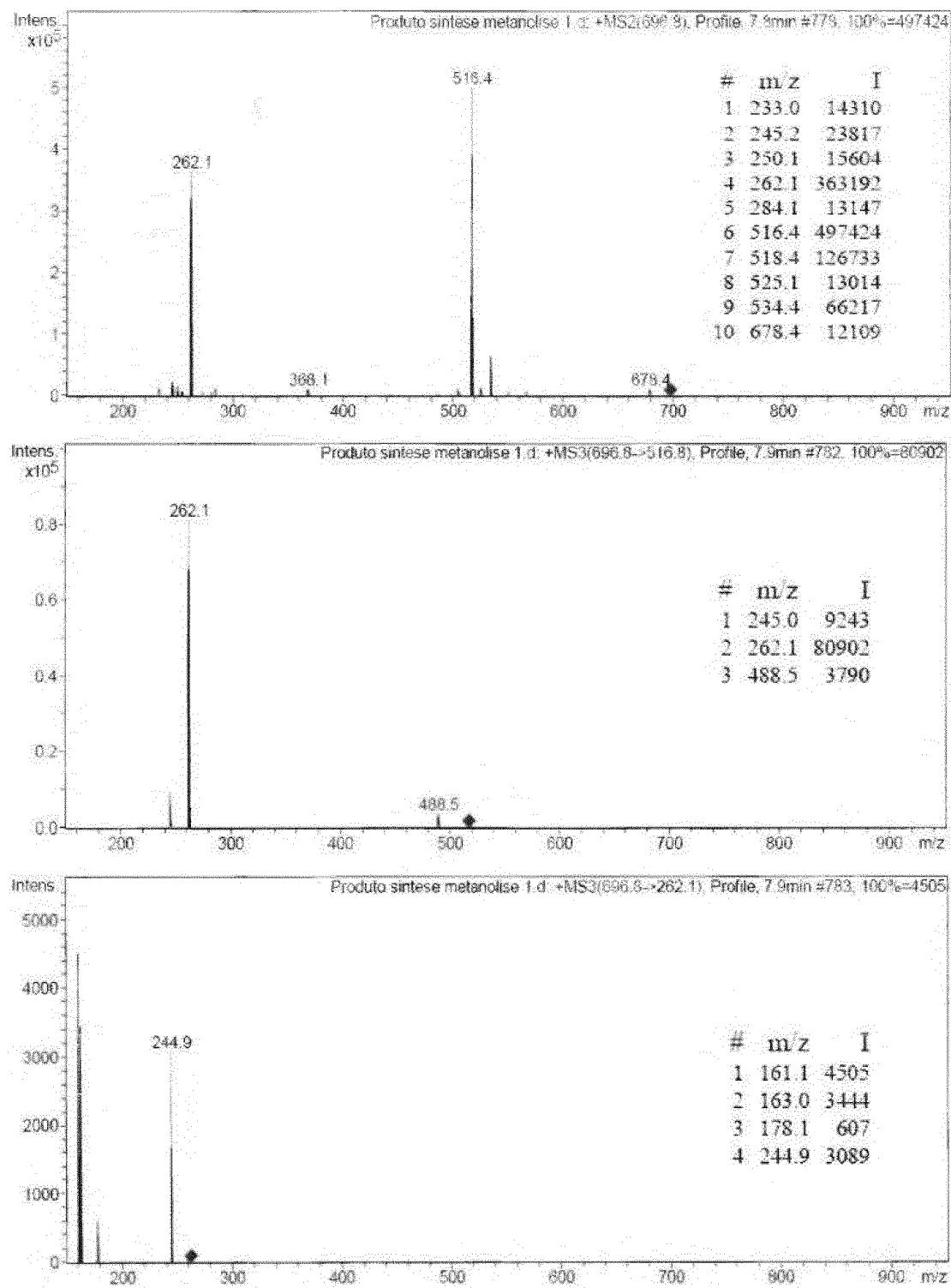


Figura 9

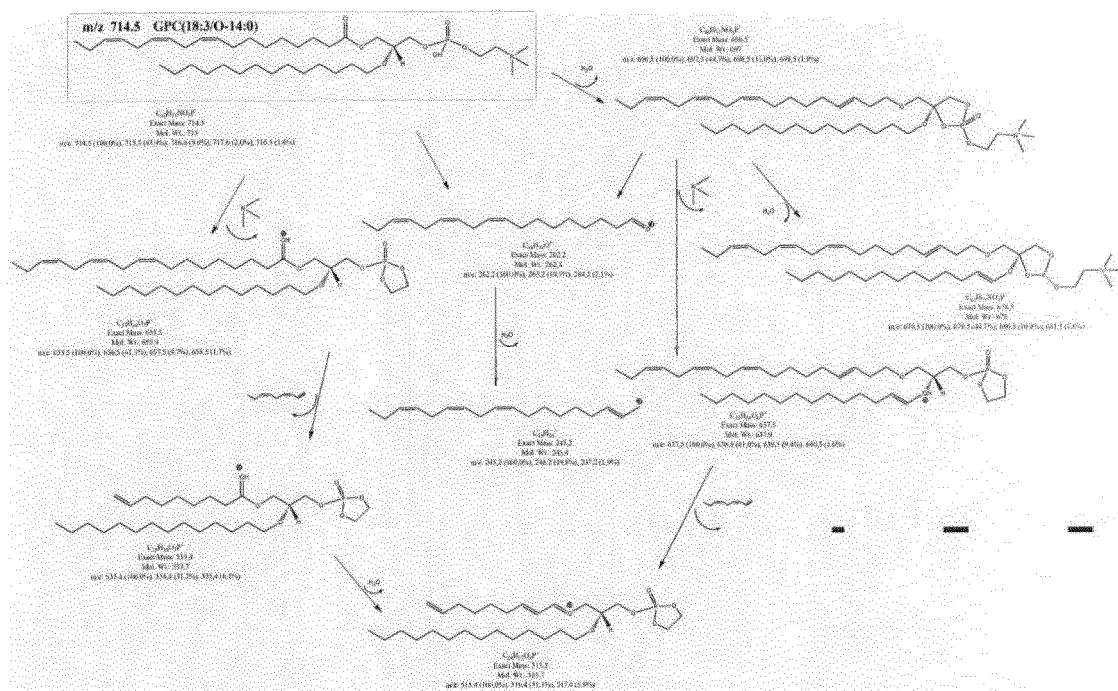


Figura 10

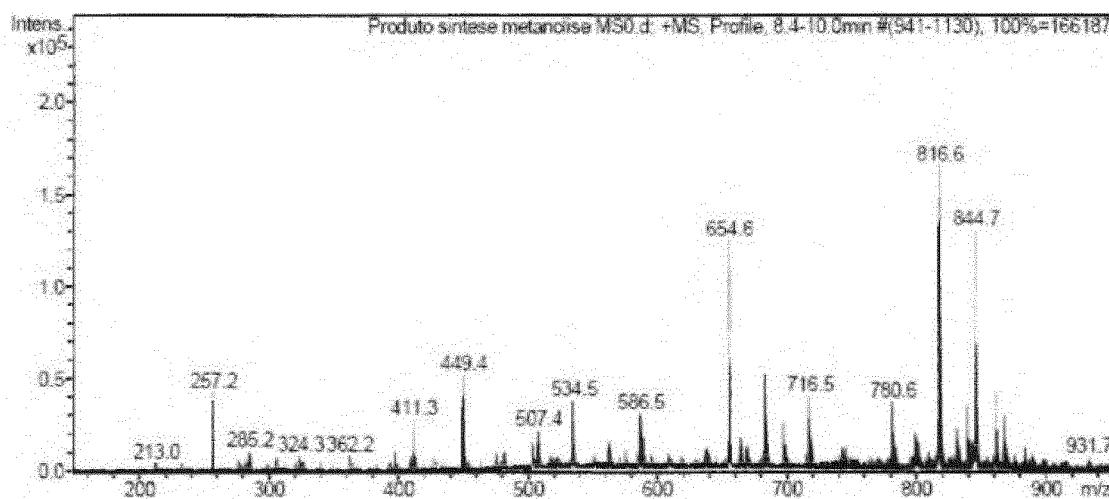


Figura 11

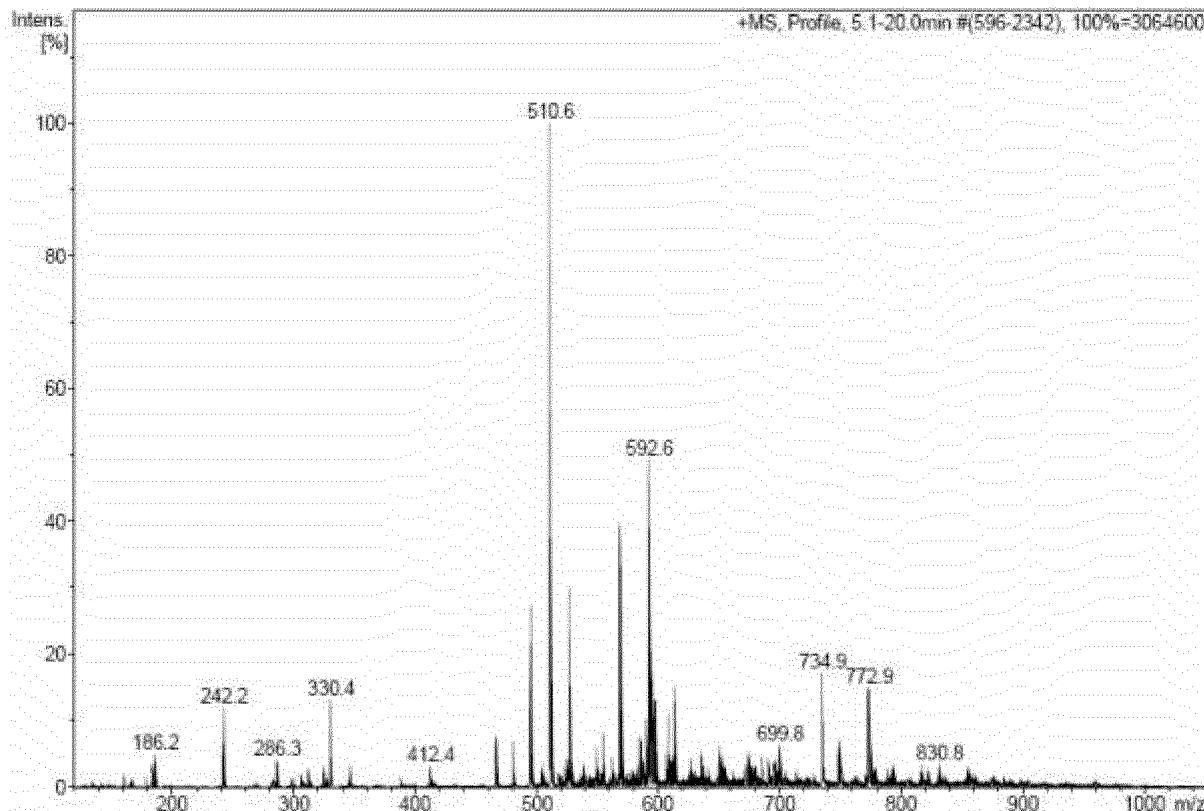


Figura 12

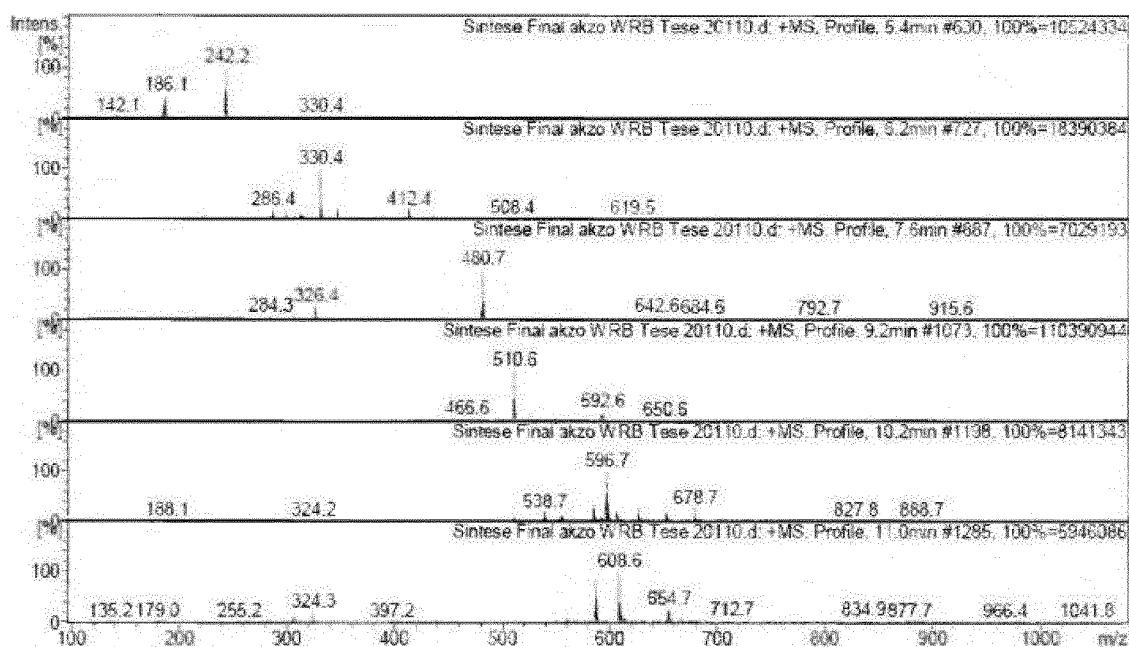


Figura 13

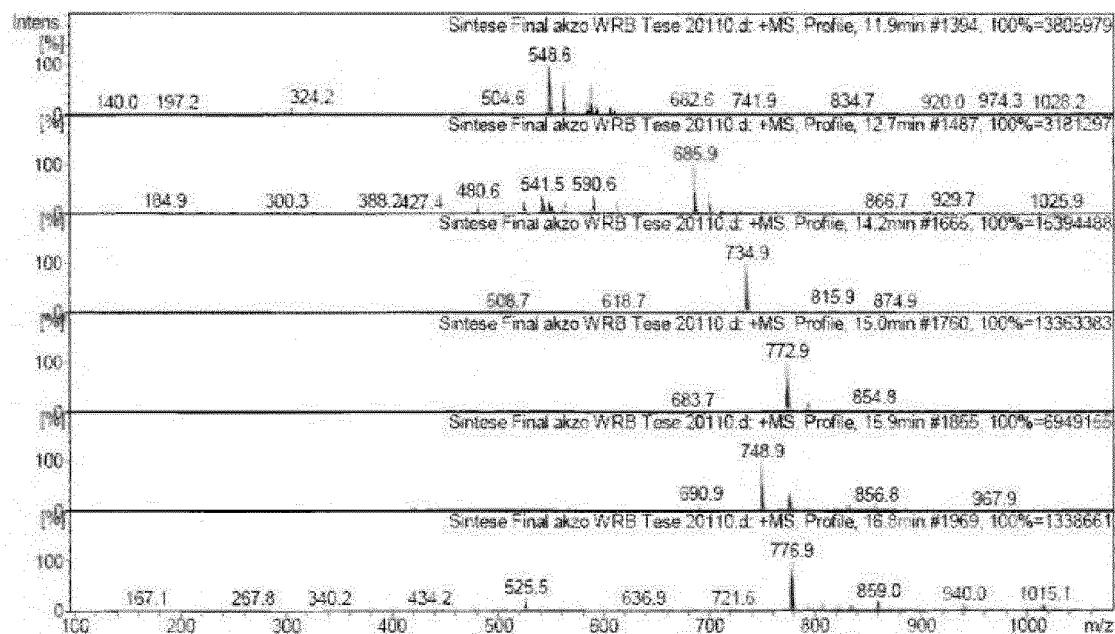


Figura 14

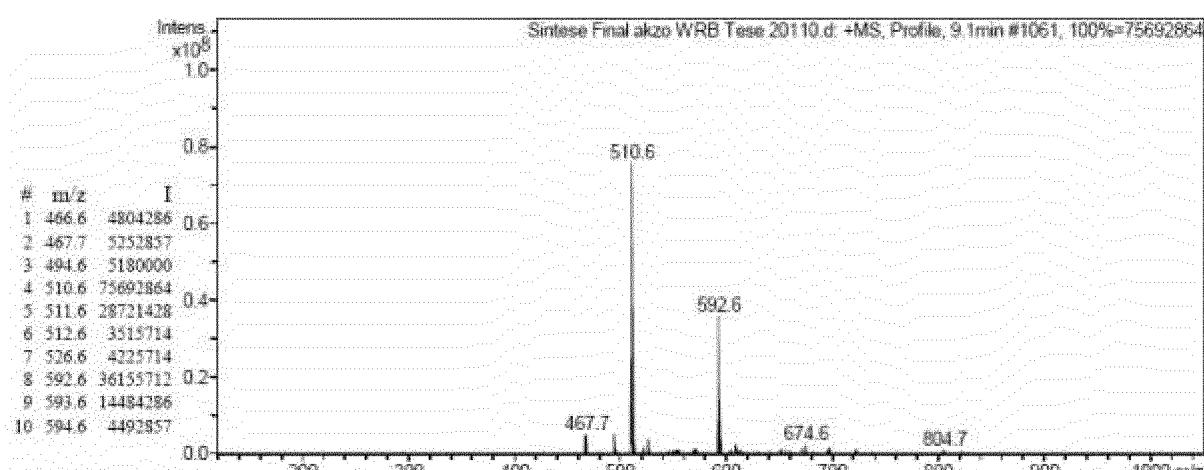


Figura 15

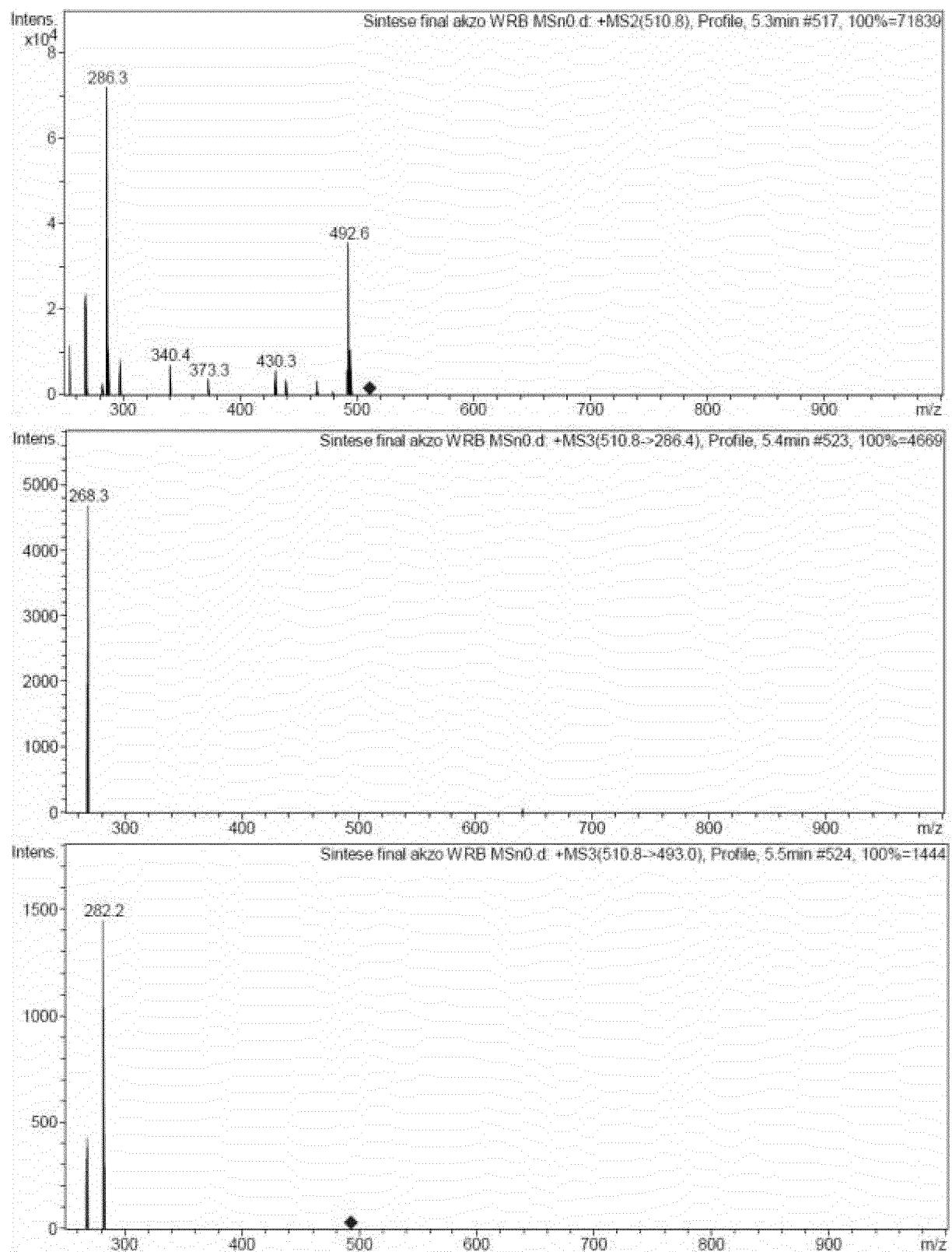


Figura 16a

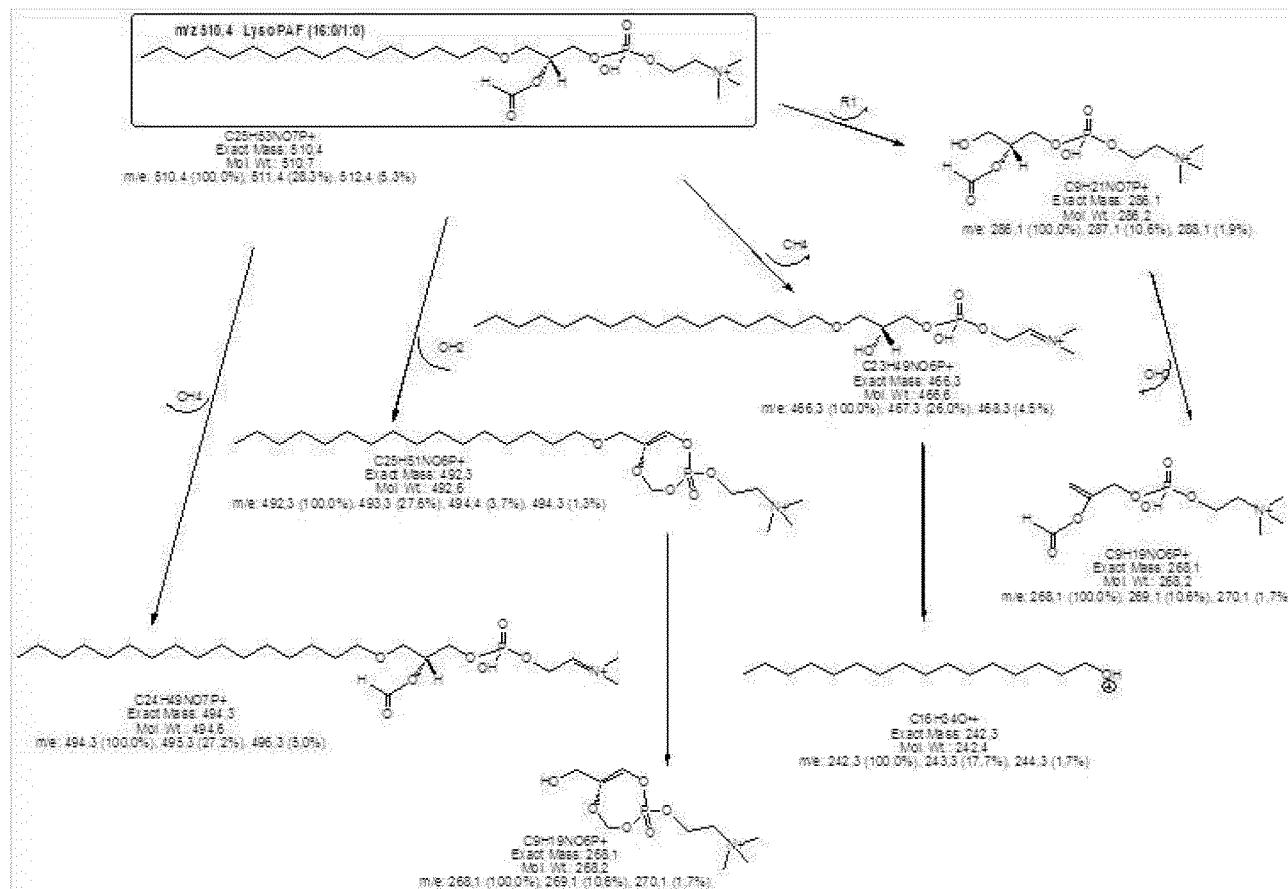


Figura 16b

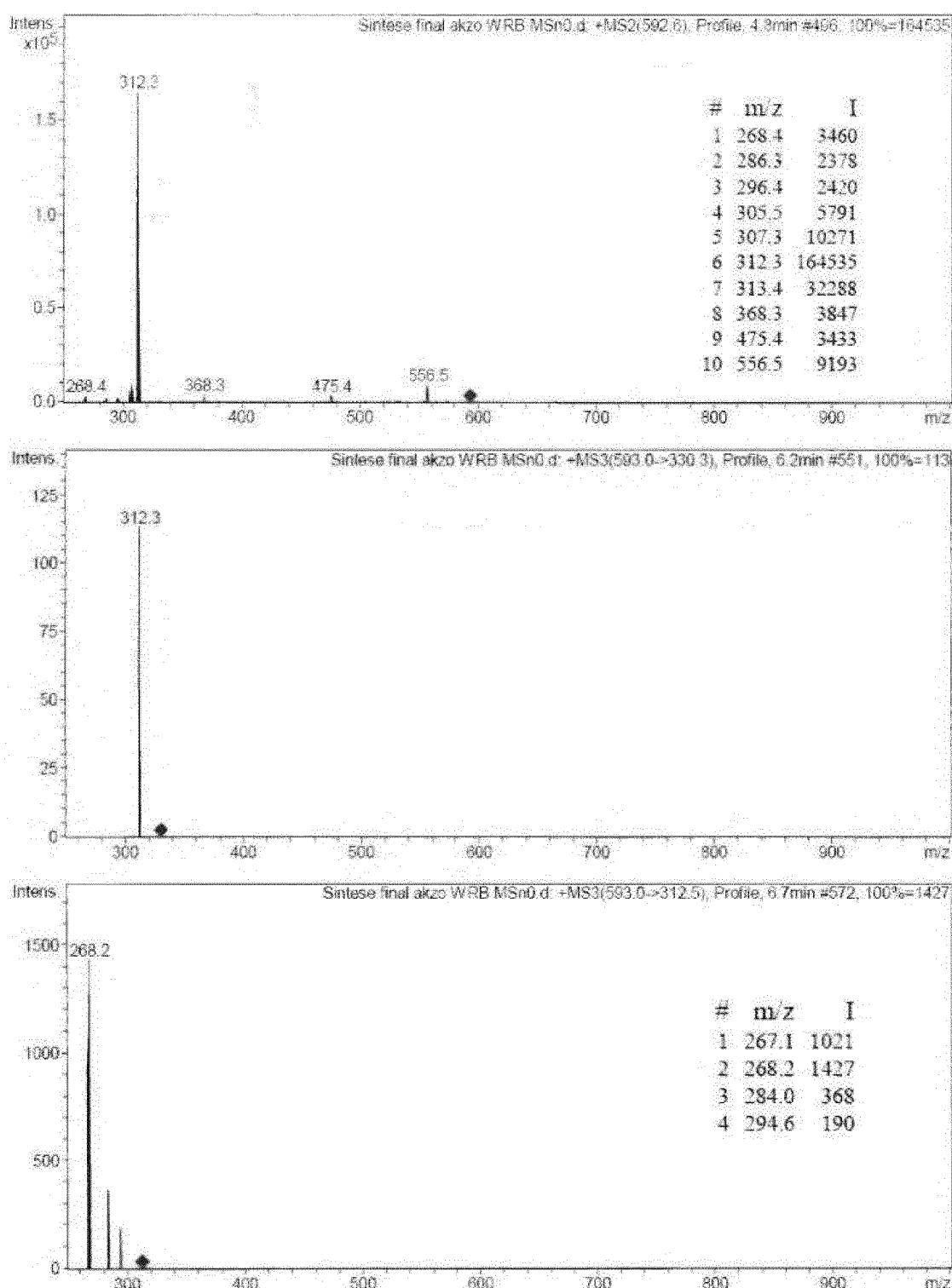


Figura 17a

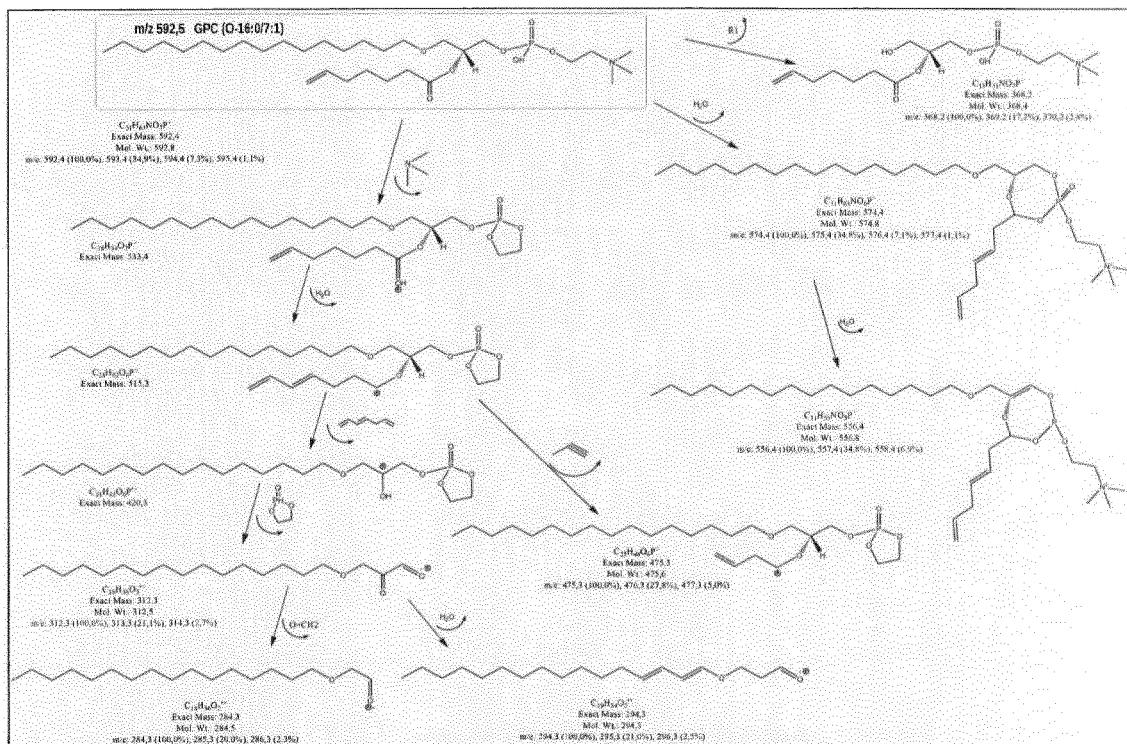


Figura 17b

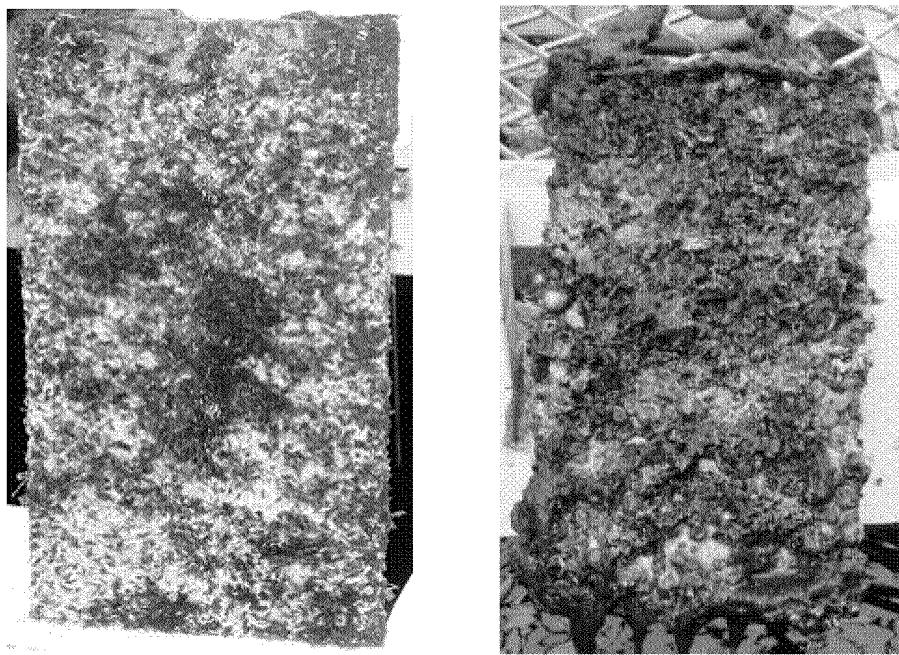


Figura 18

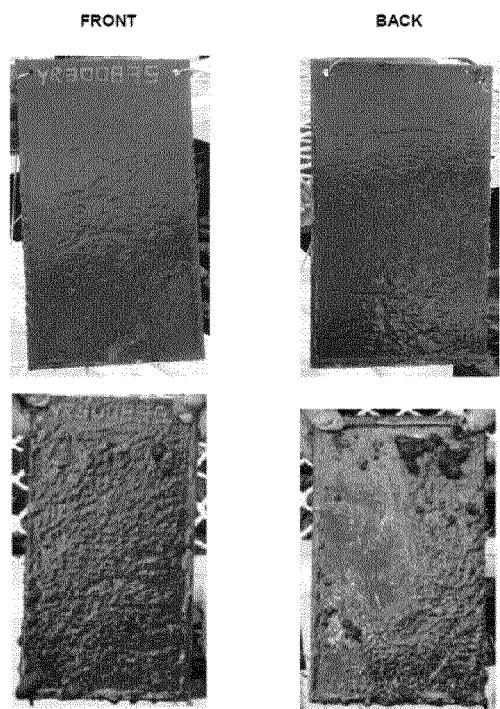


Figura 19

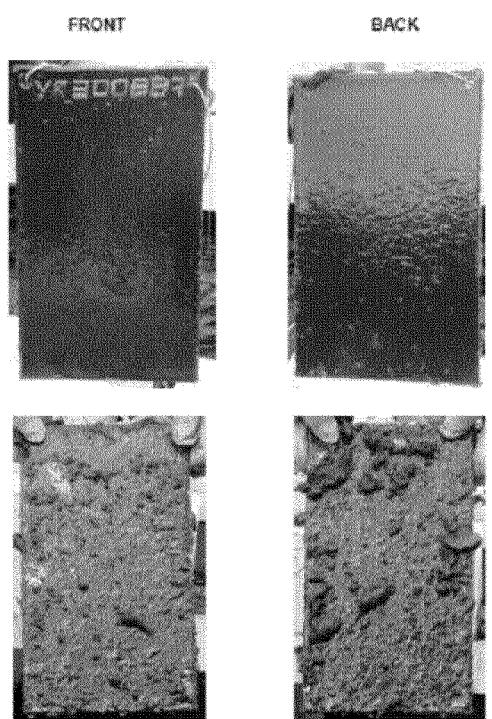


Figura 20

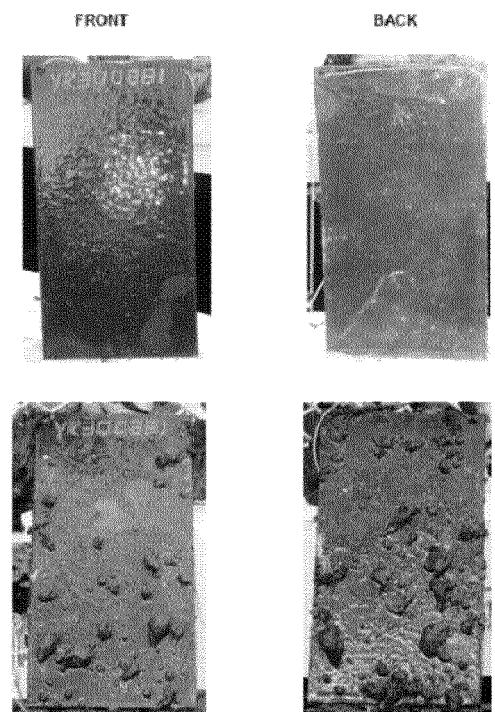


Figura 21

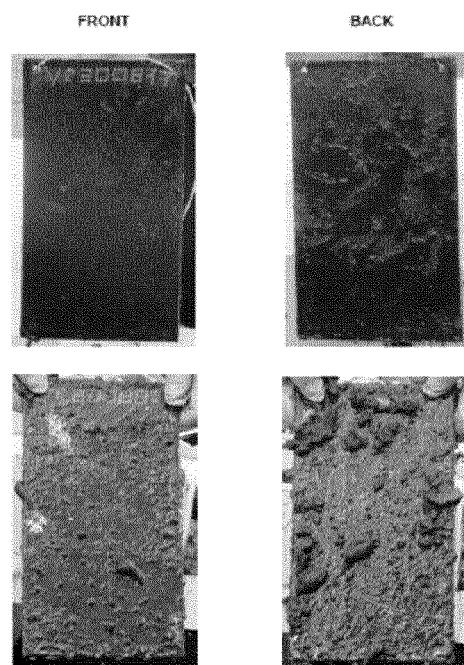


Figura 22

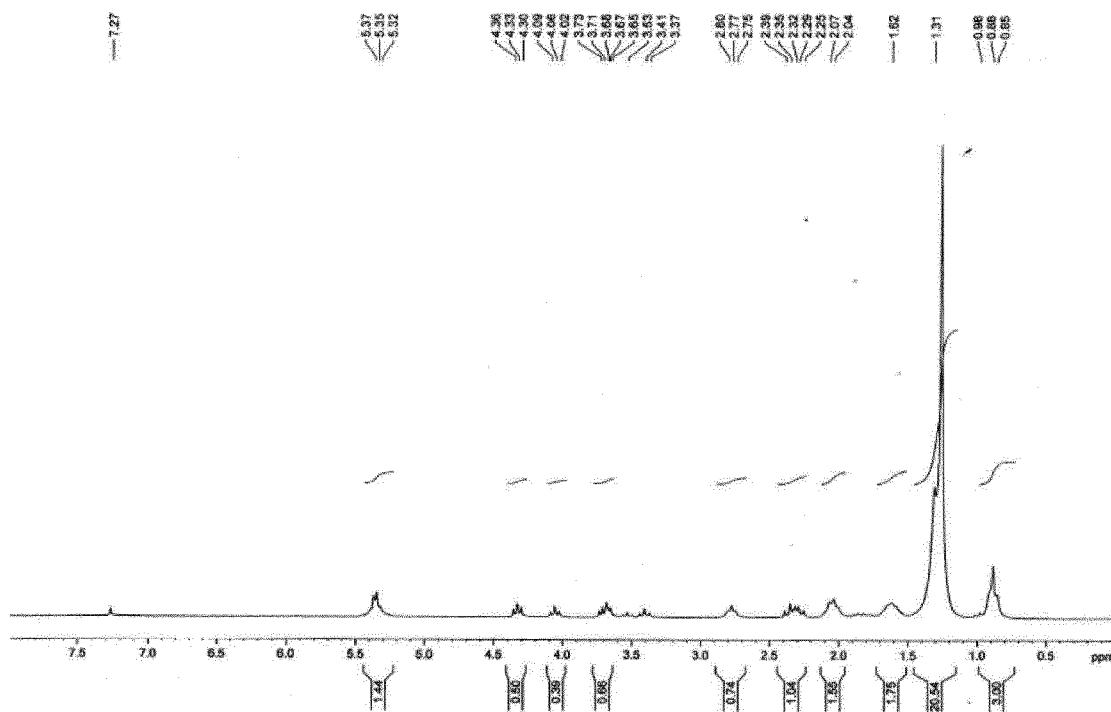


Figura 23

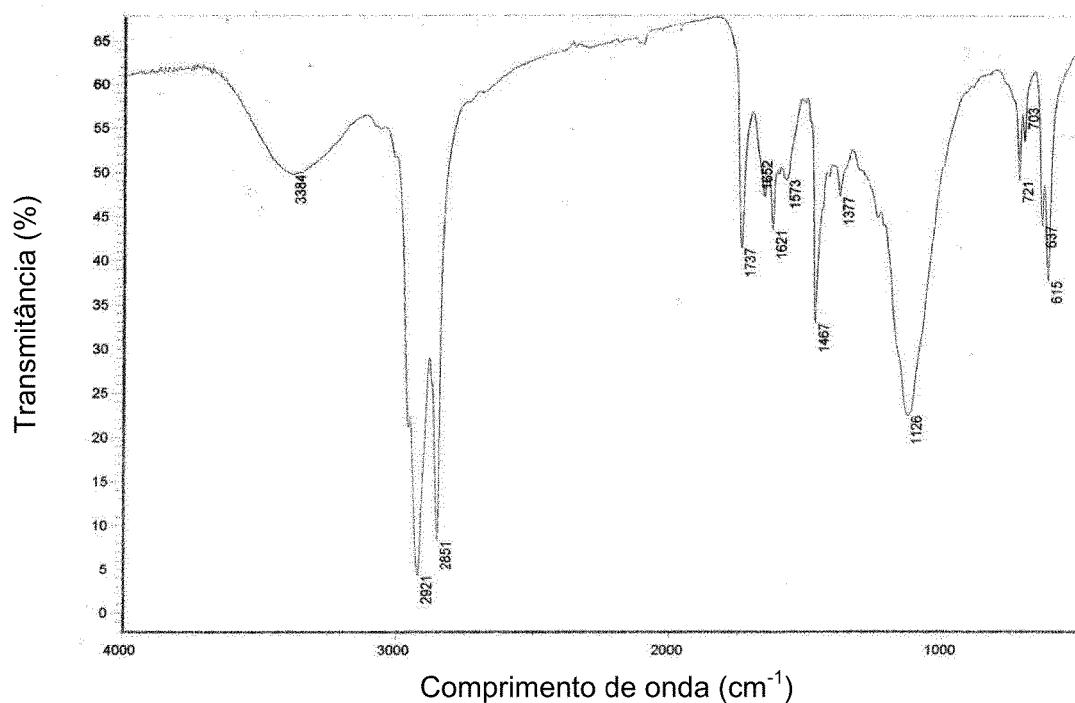


Figura 24

Resumo

COMPOSTO, PROCESSO DE SÍNTESE DO COMPOSTO, COMPOSIÇÃO, PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÃO, COMPOSIÇÃO ANTI- INCRUSTANTE, PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÃO ANTI- INCRUSTANTE, COMPOSIÇÃO BIOCIDA, PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÃO BIOCIDA, MÉTODO ANTI-INCROSTANTE, MÉTODO BIOCIDA E USO DO COMPOSTO

A presente invenção descreve compostos derivados da classe de éter-glicerofosfolipídios e suas propriedades anti-incrustantes. Especificamente, a presente invenção compreende composto representado pela fórmula (I) e em que R1 é um grupo alquil contendo entre 1 e 30 átomos de carbono, compreendendo de 0 a 5 insaturações; R2 é H ou grupo alquil contendo entre 1 e 30 átomos de carbono, compreendendo de 0 a 5 insaturações; R3 é OH ou O⁻; e R4 é {N⁺(CH₃)₃} ou {N⁺H(CH₃)₂}. A presente invenção também compreende o processo de síntese do composto, composições contendo o referido composto, processo de produção das composições, método anti- incrustante, método biocida e uso do composto. A presente invenção se situa nos campos da Química e da Biologia.