INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

(11) Número de Publicação: **PT 1112328 E**

(51) Classificação Internacional:
C09D 7/00 (2006.01) ***C11D 7/50*** (2006.01)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2000.05.04**

(30) Prioridade(s): **1999.05.04 EP 9910880**

(43) Data de publicação do pedido: **2001.07.04**

(45) Data e BPI da concessão: **2006.08.09**
011/2006

(73) Titular(es):
TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY
ZONE INDUSTRIELLE C 7181 SENEFFE (FELUY) **BE**

(72) Inventor(es):
HERMAN VANDERMEIREN **BE**

(74) Mandatário:
PEDRO DA SILVA ALVES MOREIRA
RUA DO PATROCÍNIO, N.º 94 1350-232 LISBOA **PT**

(54) Epígrafe: **COMPOSIÇÃO DE BAIXO CONTEÚDO EM AROMÁTICOS**

(57) Resumo:

RESUMO

"COMPOSIÇÃO DE BAIXO CONTEÚDO EM AROMÁTICOS"

É proporcionada uma composição que compreende: (a) um componente de hidrocarboneto; e (b) um componente de éster; em que a composição tem: (i) menos de 13% vol. de compostos aromáticos relativamente ao volume total da composição; (ii) uma gama de destilação situada dentro da gama de 135-260 °C; e (iii) um índice *Kauri* butanol de 34 ou mais.

DESCRIÇÃO

"COMPOSIÇÃO DE BAIXO CONTEÚDO EM AROMÁTICOS"

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a uma composição de solvente, que tem um baixo conteúdo em aromáticos tornando-a benéfica de um ponto de vista ambiental e de saúde, mas que tem características de solvência excelentes. A invenção refere-se também a um processo para produzir o solvente e utilizações do solvente. A composição de solvente é particularmente útil como uma substituição para o *white spirit*.

ANTECEDENTES À INVENÇÃO

A utilização de solventes que têm um elevado conteúdo em aromáticos (tais como *white spirits*) é conhecida, à algum tempo considerável, num grande número de aplicações, em que são requeridas características de boa solvência (ver "Directory of solvents", editado por B.P.Whim e P.G.Johnson, Blackie Academic and Professional).

Contudo, os solventes que têm um elevado conteúdo em aromáticos, embora proporcionando boa solvência, são desvantajosos de um ponto de vista ambiental e de saúde. Por exemplo, os componentes orgânicos voláteis (VOCs) que contêm aromáticos que são emitidos quando se utilizam solventes, tais como *white spirit*, são responsáveis pela produção aumentada de ozono na troposfera, quando comparada por exemplo com produtos

saturados (ver "Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions", R.G. Derwent, M.E. Jenkin e S.M. Saunders, *Atmospheric Environment*, Vol. 30, No. 2, 181-199, 1996). Além disso, os compostos que contêm aromáticos e o ozono são venenosos. Assim, os solventes com elevado conteúdo em aromáticos são perigosos para saúde do utilizador e podem ser prejudiciais ao ambiente. De acordo com o esquema do Conselho Europeu da Indústria Química (CEFIC) para a classificação ambiental de solventes, alguns graus de *white spirit* são classificados como perigosos para o ambiente. Os POCPs (Potenciais de Produção de Ozono Fotoquímico) dos compostos aromáticos no *white spirit* são superiores aos POCPs de hidrocarbonetos alifáticos e ésteres (ver "Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions", R.G. Derwent, M.E. Jenkin e S.M. Saunders, *Atmospheric Environment*, Vol. 30, No. 2, 181-199, 1996). Contudo, os solventes que têm um conteúdo mais baixo em compostos aromáticos são considerados menos prejudiciais à saúde e ao ambiente.

É assim desejável utilizar solventes que não contêm compostos aromáticos, ou que têm um baixo conteúdo em aromáticos. Esses solventes foram propostos no passado (ver "Directory of solvents", editado por B.P.Whim e P.G.Johnson, Blackie Academic and Professional). Os hidrocarbonetos que têm um conteúdo em aromáticos menor que 1% vol., não são classificados como perigosos sob a classificação do CEFIC e apresentam valores de POCP inferiores aos aromáticos, como indicado acima. O documento FR 2511019A divulga um diluente que compreende uma mistura de *white spirit* com menos de 5% de aromáticos e outro solvente. O documento EP 0495348A descreve uma composição para remover o revestimento protector de carros novos, contendo isoparafina que não tem mais de 0,5% em peso de

aromáticos. Contudo, embora a volatilidade desses solventes seja semelhante àquela de *white spirits*, existe um problema com esses solventes, uma vez que têm um baixo poder de solvência. A utilização desses solventes está assim limitada.

É sabido que o poder de solvência de compostos de éster é elevado (ver C. Nielsen, "Vegetable esters – cleaning agents in the paint and ink industry", apresentação por C. Nielsen, Institute Maurice, Bruxelas-Anderlecht, Bélgica 1999; e "Metal cleaning and degreasing with vegetable-based fatty acid esters", Demi Theodori/Chemiewinkel, Universidade de Amesterdão). O documento WO 91/06690 descreve uma mistura para limpeza de placas de circuito integrado que contém hidrocarbonetos alifáticos e compostos orgânicos com grupos polares, tais como ésteres. O documento JP 05098297 divulga um detergente que compreende 20-90% de hidrocarboneto, 5-50% de éster e 5-40% de tensioactivo. Além disso, os ésteres geralmente não contêm compostos aromáticos prejudiciais e VOCs, e não são, deste modo, classificados como compostos perigosos à saúde ou ao ambiente. Contudo, embora o poder de solvência dos ésteres seja elevado, eles têm volatilidade baixa. Esta característica limita a sua utilização como solventes, porque têm tempos de evaporação muito longos, tornando-os impraticáveis para muitos fins. Por exemplo, quando são utilizados ésteres como solventes para algumas aplicações de tinta, a tinta irá demorar demasiado tempo para secar e pode, de facto, permanecer pegajosa.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção pretende superar as desvantagens associadas com as composições de solvente conhecidas acima. De acordo com o exposto, a presente invenção proporciona uma composição que compreende:

(a) um componente de hidrocarboneto; e

(b) um componente de éster;

em que a composição tem:

(i) menos de 1% vol. de compostos aromáticos relativamente ao volume total da composição; medido de acordo com ASTM D 1319;

(ii) uma gama de destilação situada dentro da gama de 135-260 °C; medido de acordo com ASTM D 86; e

(iii) um índice *Kauri* butanol de 34 ou mais, medido de acordo com ASTM D 1133.

em que o componente de hidrocarboneto compreende uma fracção de hidrocarboneto desaromatizado que compreende *white spirit* e/ou Querosene.

A presente invenção também proporciona um processo para a produção de uma composição como definida acima, cujo processo compreende a mistura do componente de hidrocarboneto com o componente de éster.

É ainda proporcionado pela presente invenção uma composição de revestimento, compreendendo uma composição como definida acima como um solvente, e uma composição de limpeza que compreende uma composição como definida acima como um solvente.

Utilizando a presente composição, é proporcionado um produto que compreende uma quantidade mais baixa de compostos aromáticos, proporcionando o produto benefícios para a saúde e

ambiente (a presente composição tem menos aromáticos e valores mais baixos de POCP do que composições anteriores). Contudo, apesar disto, a volatilidade da composição e as propriedades de solvência são excelentes.

A composição da presente invenção tem uma vasta variedade de utilizações, em particular como um solvente (especialmente como um substituto para o *white spirit*), incluindo como um solvente para composições de revestimento, tais como composições de tinta, verniz, laca, vedante e coloração. A presente composição também é útil em composições de limpeza, tais como composições de limpeza de metal, e como um solvente para adesivos. A presente composição pode também ser utilizada como um solvente para resinas alquídicas, como um diluente para plastisol e como um solvente para utilização na indústria de impressão.

DESCRIÇÃO DAS FORMAS DE REALIZAÇÃO PREFERIDAS

O conteúdo em éster da presente composição não é particularmente limitado, desde que a composição retenha as suas características de destilação e solvência. Contudo, a presente composição contém tipicamente 50% vol., ou menos, do componente de éster. De um modo preferido, a composição contém a partir de 1-10% vol. do componente de éster. De um modo mais preferido, a composição contém a partir de 1-4% vol. do componente de éster.

A presente composição contém menos de 1% vol. de compostos aromáticos, como medidos de acordo com ASTM D 1319.

A gama de destilação da presente composição está situada dentro da gama de 135-260 °C, como medido de acordo com ASTM D 86. A gama de destilação é definida por um ponto de ebulição inicial e um ponto de ebulição final e é uma medida da

volatilidade da composição como um todo. É pretendido através do termo "situada dentro" que a gama seja inclusiva dos dois valores limite, de modo que o ponto de ebulição inicial da composição possa ser tão baixo como 135 °C e o ponto de ebulição final da composição possa ser tão alto quanto 260 °C. A gama de destilação extensa resulta dos diferentes pontos de ebulição dos componentes químicos individuais da composição. Numa forma de realização preferida, a gama de destilação da composição está situada dentro da gama de 145-240 °C.

A presente composição tem um poder de solvência, como medido através do seu índice *Kauri* butanol, de 34 ou mais. O índice *Kauri* butanol é o volume, a 25 °C, do solvente, corrigido para um padrão definido, requerido para produzir um grau definido de turvação quando adicionado a 20 g de uma solução padrão de resina de *Kauri* em álcool butílico normal. Um índice elevado indica um poder de solvência relativamente forte. Na presente invenção, o índice *Kauri* butanol foi medido de acordo com ASTM D 1133. Tipicamente, a presente composição tem um índice *Kauri* butanol de 35 ou mais e, de um modo preferido, de 38 ou mais.

O ponto de inflamação da presente composição não é particularmente limitado, desde que a composição satisfaça as exigências de segurança da aplicação particular para que é proposta. Contudo, num forma de realização preferida, a presente composição tem um ponto de inflamação de 38 °C ou mais, como medido de acordo com ASTM D 93, de um modo preferido 40 °C ou mais.

A taxa de evaporação das presentes composições não é particularmente limitada, desde que as composições tenham a gama de destilação e o poder de solvência requerido de acordo com a presente invenção. A taxa da evaporação é a relação entre o tempo de evaporação do solvente em questão e o tempo de

evaporação de éter dietílico. É preferido que a presente composição tenha uma taxa de evaporação de 250 ou menos (éter dietílico = 1), como medido de acordo com DIN 53170. Tipicamente, a presente composição tem uma taxa de evaporação de 60 ou menos, de um modo mais preferido, de 55 ou menos.

O conteúdo em hidrocarboneto da presente composição não é particularmente limitado, desde que a composição retenha as suas características de destilação e solvência. Contudo, a presente composição contém tipicamente 50% vol. ou mais do componente de hidrocarboneto. De um modo preferido, a composição contém a partir de 91-99% vol. do componente de hidrocarboneto. De um modo mais preferido, a composição contém a partir de 96-99% vol. do componente de hidrocarboneto.

O componente de hidrocarboneto da presente composição compreende uma fracção de hidrocarboneto. Por "fracção de hidrocarboneto" entende-se uma fracção do processo de craqueamento, cuja fracção compreenda hidrocarbonetos. Tipicamente, a fracção de hidrocarboneto tem um gama de destilação situada dentro da gama de 135-260 °C e, de um modo preferido, uma gama de destilação situada dentro da gama de 145-240 °C. De um modo mais preferido, a fracção de hidrocarboneto tem uma gama de destilação situada dentro da gama de 140-190 °C, 145-220 °C, 185-215 °C ou 190-220 °C. Na presente invenção, a fracção de hidrocarboneto compreende *white spirit* e/ou querosene.

O conteúdo em aromáticos do componente de hidrocarboneto não é particularmente limitado, desde que o conteúdo em aromáticos da composição final permaneça abaixo de 1% vol. Na presente invenção, o componente de hidrocarboneto é uma fracção de hidrocarboneto desaromatizado. Por desaromatizado entende-se que

o componente de hidrocarboneto foi submetido a um tratamento para reduzir o seu conteúdo de compostos aromáticos.

O componente de hidrocarboneto pode ser desaromatizado através de qualquer método conhecido. Um desses métodos é um método de hidrotratamento, utilizado habitualmente para hidrotratar querosene. Neste método, a fracção de hidrocarboneto é feita reagir com hidrogénio. Uma corrente de gás rico em hidrogénio é adicionada à matéria-prima, e a corrente combinada é aquecida numa alimentador de reactor/permutador de efluente antes de passar ao aquecimento de carga do reactor, para obter a temperatura requerida para a reacção. A alimentação quente é feita passar através de três leitos catalisadores num único vaso reaccional, onde o catalisador promove a saturação dos compostos aromáticos com hidrogénio. O catalisador utilizado é a platina numa base de aluminossilicato. O efluente do reactor é depois arrefecido. Após arrefecimento, o efluente passa ao separador de alta pressão, onde a corrente separa por flash em vapor e líquido. O produto líquido é passado para uma coluna de lavagem. Os hidrocarbonetos leves lavados na coluna de lavagem são distribuídos para gás combustível. A gasolina é conduzida como líquido do acumulador superior da lavagem. Os fundos da lavagem (produto final) são recolhidos.

Tipicamente, o componente de hidrocarboneto é um componente de hidrocarboneto dessulfurado. De um modo preferido, o conteúdo em enxofre do componente de hidrocarboneto é 5 ppm ou menos, de um modo mais preferido, 2 ppm ou menos.

Os componentes de hidrocarboneto particularmente preferidos que têm um baixo conteúdo em aromáticos para utilização na presente invenção são Finalan® 40 e Finalan® 60, ambos produtos da Fina Chemicals, Bélgica.

Numa forma de realização preferida da presente invenção, o componente de éster da composição compreende um éster de um mono-álcool que tem desde 6-12 átomos de carbono, um éster de um poli-álcool que tem desde 4-8 átomos de carbono, um éster de um composto hidroxiácido, ou suas misturas. De um modo mais preferido, o componente de éster compreende caprilato de metilo e/ou heptanoato de metilo.

A gama de destilação do componente de éster não é particularmente limitada, desde que a gama de destilação da composição final permaneça situada dentro da gama de 135-260 °C. Contudo, é preferido que a gama de destilação do componente de éster esteja situada dentro da gama de 135-240 °C, de um modo mais preferido, de 145-220 °C.

As composições da presente invenção não contêm, geralmente, tensioactivo, ao contrário de algumas composições de limpeza conhecidas. Assim, as presentes composições contêm, de um modo preferido, menos de 5% em peso de tensioactivo. De um modo mais preferido, as composições não contêm essencialmente nenhum tensioactivo.

As formas de realização da presente invenção serão agora descritas a seguir, apenas a título exemplificativo.

Exemplos

Nos seguintes exemplos, sete misturas (a)-(g) de uma composição de acordo com a presente invenção são formuladas e comparadas com *white spirit* (um produto da Fina Chemicals,

Bélgica). Os detalhes dos componentes individuais utilizados para formular as misturas são apresentados abaixo na Tabela 1.

Tabela 1

Propriedade	**EBS 507[1] (éster)**	**EBS 508[2] (éster)**	**EBS 510[3] (éster)**	**Finalan® 40 (hidrocarboneto)**
Gama de destilação (°C)	168-194	181-188	190-235	162-197
Ponto de inflamação (°C)	> 50	80	82	> 40
Índice *Kauri* butanol	136	122	107	33,7

[1] EBS 507 = heptanoato de metilo (Radia 30159)

[2] EBS 508 = caprilato de metilo (Radia 7984)

[3] EBS 510 = mistura de caprilato/caprate de metilo (Radia 7983)

As seguintes misturas, mostradas abaixo na Tabela 2, foram formuladas utilizando os componentes acima.

Tabela 2

Mistura	**Éster**	**Hidrocarboneto**
(a)	EBS 510: 10%	Finalan® 40: 90%
(b)	EBS 508: 10%	Finalan® 40: 90%

(c)	EBS 508: 7%	Finalan® 40: 93%
(d)	EBS 508: 5%	Finalan® 40: 95%
(e)	EBS 507: 5%	Finalan® 40: 95%
(f)	EBS 507: 3%	Finalan® 40: 97%
(g)	EBS 507: 2%	Finalan® 40: 98%

As propriedades das misturas resultantes são mostradas abaixo na Tabela 3.

Tabela 3

	Aspecto	**Gama de destilação (°C)**	**Índice *Kauri* butanol**	**Aromáticos (% vol.)**	**Taxa de evaporação**
Mistura (a)	Ligeiramente turvo: L&B[1] após 2 h à temperatura ambiente	163-215	39,5	< 1	-
Mistura (b)	Ligeiramente turvo: L&B após 2 h à temperatura ambiente	164-196	40,1	< 1	55
Mistura (c)	L&B	-	38,1	< 1	-
Mistura (d)	L&B	163-198	36,4	< 1	54
Mistura (e)	L&B	162-201	36,8	< 1	52

(continuação)

	Aspecto	**Gama de destilação (°C)**	**Índice *Kauri* butanol**	**Aromáticos (% vol.)**	**Taxa de evaporação**
Mistura (f)	L&B	162-198	35,5	< 1	52
Mistura (g)	L&B	163-197	35,1	< 1	47
***White Spirit*2**	L&B	161-186	37	17	51
[1] L&B = Límpido e brilhante [2] *White spirit* da Fina Chemicals, Bélgica					

A partir das misturas de exemplo acima, pode ser observado que as composições da presente invenção são comparáveis com, ou superiores, ao *white spirit* convencional nas suas propriedades de solvência, apesar de terem quantidades significativamente mais baixas de compostos aromáticos. As composições da presente são assim superiores ao *white spirit* convencional, uma vez que apresentam um risco mais baixo para a saúde e ambiente.

Lisboa, 6 de Outubro de 2006

REIVINDICAÇÕES

1. Composição que compreende:

(a) um componente de hidrocarboneto; e

(b) um componente de éster; em que a composição tem:

(i) menos de 1% vol. de compostos aromáticos relativamente ao volume total da composição, medido de acordo com o método ASTM D 1319;

(ii) uma gama de destilação situada dentro da gama de 135-260 °C, medido de acordo com o método ASTM D 86; e

(iii) um índice *Kauri* butanol de 34 ou mais, medido de acordo com o método ASTM D 1133,

em que o componente de hidrocarboneto compreende uma fracção de hidrocarboneto desaromatizado que compreende *white spirit* e/ou querosene.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que o conteúdo do componente de hidrocarboneto é desde 91 a 99% vol.

3. Composição de acordo com a reivindicação 1 ou 2, cuja composição compreende 50% vol., ou menos, do componente de éster.

4. Composição de acordo com a reivindicação 3, cuja composição compreende desde 1-10% do componente de éster.

5. Composição de acordo com qualquer reivindicação anterior, cuja composição tem uma gama de destilação situada dentro da gama de 145-240 °C.

6. Composição de acordo com qualquer reivindicação anterior, cuja composição tem um índice *Kauri* butanol de 35 ou mais.

7. Composição de acordo com qualquer reivindicação anterior, cuja composição tem um ponto de inflamação de 38 °C ou mais, medido de acordo com ASTM D 93.

8. Composição de acordo com qualquer reivindicação anterior, em que o componente de hidrocarboneto tem uma gama de destilação situada dentro das gamas de 140-190 °C, 145-220 °C, 185-215 °C ou 190-220 °C.

9. Composição de acordo com qualquer reivindicação anterior, em que o componente de éster compreende um éster de um mono-álcool que tem desde 6-12 átomos de carbono, um éster de um poli-álcool que tem desde 4-8 átomos de carbono, um éster de um composto hidroxiácido, ou suas misturas.

10. Composição de acordo com reivindicação a 11, em que o componente de éster compreende caprilato de metilo e/ou heptanoato de metilo.

11. Composição de acordo com qualquer reivindicação anterior, em que o componente de éster tem uma gama de destilação situada dentro da gama de 135-220 °C.

12. Processo para a produção de uma composição, como definida em qualquer das reivindicações 1-12, cujo processo compreende a mistura do componente de hidrocarboneto com o componente de éster.

13. Composição de revestimento, compreendendo uma composição como definida em qualquer das reivindicações 1-12, como um solvente.

14. Composição de revestimento de acordo com a reivindicação 15, que é uma composição de tinta, verniz, vedante ou coloração.

15. Composição de limpeza que compreende uma composição como definida em qualquer das reivindicações 1-12.

16. Utilização de uma composição, como definida em qualquer das reivindicações 1-12, numa composição de revestimento como um solvente.

17. Utilização de uma composição, como definida em qualquer das reivindicações 1-12, numa composição de limpeza como um solvente.

Lisboa, 6 de Outubro de 2006