



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112014030444-0 B1



(22) Data do Depósito: 22/03/2013

(45) Data de Concessão: 17/02/2021

(54) Título: MÉTODO PARA A ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS CONTENDO GRUPOS ÉSTER

(51) Int.Cl.: C08K 5/29.

(30) Prioridade Unionista: 05/06/2012 EP 12170771.5.

(73) Titular(es): LANXESS DEUTSCHLAND GMBH.

(72) Inventor(es): WILHELM LAUFER; ARMIN ECKERT.

(86) Pedido PCT: PCT EP2013056158 de 22/03/2013

(87) Publicação PCT: WO 2013/182330 de 12/12/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 04/12/2014

(57) Resumo: MÉTODO PARA A ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS CONTENDO GRUPOS ÉSTER. A invenção se refere a um método para a estabilização de polímeros contendo grupos éster, no qual as carbodiimidias aromáticas monoméricas especiais são acrescentadas dosadas em forma líquida durante a produção e/ou tratamento dos polímeros.

MÉTODO PARA A ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS CONTENDO GRUPOS ÉSTER

[001] A invenção se refere a um método para a estabilização de polímeros contendo grupos éster, no qual as carbodiimidas aromáticas monoméricas são acrescentadas dosadas de forma líquida em sua preparação e/ou processamento.

[002] As carbodiimidas têm sido usadas em muitas aplicações, por exemplo, como agentes de proteção à hidrólise para termoplásticos, polióis, poliuretanos e assim por diante.

[003] Para esse fim, utilizam-se preferivelmente carbodiimidas estericamente impedidas. Nesse contexto é conhecida principalmente a 2,6-di-isopropilfenil-carbodiimida (Stabaxol® I da Rhein Chemie Rheinau GmbH).

[004] Contudo, as carbodiimidas conhecidas para esse fim no estado da técnica têm as desvantagens de serem voláteis mesmo a baixas temperaturas. Essas não são termicamente estáveis e em forma de pó mostram uma forte tendência para o bloqueio. Usados como estabilizador em sistemas poliméricos, essas têm a desvantagem de não serem escoáveis e, dessa maneira, antes da aplicação essas podem ser inicialmente fundidas e somente depois, serem acrescentadas de forma dosada.

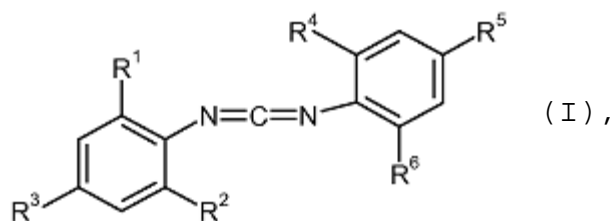
[005] Por conseguinte, há uma necessidade de carbodiimidas estericamente impedidas, que podem ser usadas para esse fim e que não apresentam as desvantagens mencionadas acima.

[006] O objetivo da presente invenção, por conseguinte foi o de proporcionar um método para a

estabilização de polímeros contendo grupos éster, sendo que os estabilizadores são estáveis à temperatura e ao armazenamento, estão presentes em forma pouco viscosa já à temperatura ambiente, são de preparação simples e podem ser aplicados em forma líquida.

[007] Surpreendentemente, esse objetivo pôde ser solucionado pelo uso de certas carbodiimidas monoméricas.

[008] Por conseguinte, o objetivo da presente invenção é um método para a estabilização de polímeros contendo grupos éster, no qual as carbodiimidas da fórmula (I)



[009] na qual R^1 , R^2 , R^4 e R^6 independentemente uns dos outros, é C_3 - C_6 -alquila

[010] e R^3 e R^5 independentemente uns dos outros, representa C_1 - C_3 -alquila, para sua produção e/ou processamento são acrescentados dosados de forma líquida em processos contínuos ou descontínuos.

[011] Os radicais C_3 - C_6 -alquila podem ser lineares e/ou ramificados. Preferivelmente, esses são ramificados.

[012] Nas carbodiimidas da fórmula (I) usadas no método de acordo com a invenção, os radicais R^1 a R^6 são preferivelmente iguais.

[013] Em uma outra forma de concretização preferida da invenção, os radicais R^1 a R^6 correspondem à

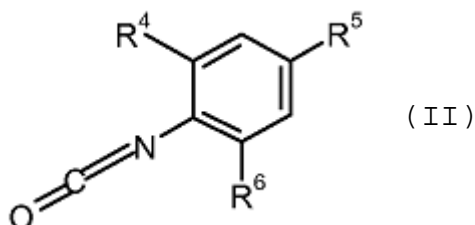
isopropila.

[014] As carbodiimidas são líquidas à temperatura ambiente e a 25°C têm preferivelmente viscosidades inferiores a 2000 mPas, de modo particularmente preferido inferiores a 1000 mPas.

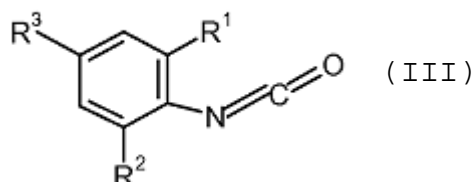
[015] O âmbito da invenção compreende todas as definições de radicais, índices, parâmetros e esclarecimentos entre si apresentados acima e citados de modo geral a seguir ou mencionados em âmbitos preferenciais, portanto, também entre os respectivos âmbitos e âmbitos preferenciais em qualquer combinação.

[016] Os compostos da fórmula (I) são estáveis ao armazenamento, líquidos à temperatura ambiente e destacam-se por uma excelente capacidade de dosagem.

[017] Essas carbodiimidas podem ser preparadas através da carbodiimidização de isocianatos de benzeno trissubstituídos da fórmula (II)



e



[018] nas quais R¹, R², R⁴ e R⁶ independentemente uns dos outros, é C₃-C₆-alquila

[019] e R³ e R⁵ independentemente uns dos

outros, corresponde a C₁-C₃-alquila,

[020] com dissociação de dióxido de carbono a temperaturas de 40 °C a 200 °C na presença de catalisadores e opcionalmente solventes.

[021] No caso dos benzenoisocianatos trissubstituídos trata-se preferivelmente de 2,4,6-triisopropilfenilisocianato, 2,6-di-isopropil-4-etilfenilisocianato e 2,6-di-isopropil-4-metilfenilisocianato. As aminas de benzeno trissubstituídas necessárias para sua preparação podem - tal como é conhecido pelo técnico - ser preparadas através de uma alquilação de Friedel-Crafts de anilina com o alqueno, halogenoalcano, halogenoalquenoenzeno e/ou halogenocicloalcano correspondente.

[022] Em seguida, esses são reagidos com fosgênio para formar o correspondente benzenoisocianato trissubstituído.

[023] Nesse caso, a carbodiimidização é preferivelmente efetuada de acordo com os processos descritos em Angew. Chem. 93, páginas 855 - 866 (1981) ou documento DE-A-11 30 594 ou Tetrahedron Letters 48 (2007), páginas 6002 - 6004.

[024] Como catalisadores para a preparação dos compostos da fórmula (I) preferem-se, em uma forma de concretização da invenção, bases fortes ou compostos de fósforo. Preferivelmente, são usados óxidos de fosfoleno, fosfolidinas ou óxidos de fosfolina, bem como os correspondentes sulfetos. Além disso, como catalisadores podem ser usadas aminas terciárias, compostos de metal de reação básica, óxidos ou hidróxidos, alcoolatos ou fenolatos

de metal alcalino, de metal alcalino-terroso, sais de metais de ácido carboxílico e compostos organometálicos não básicos.

[025] A carbodiimidização pode ser efetuada tanto em substância, como também em um solvente. Do mesmo modo, é possível iniciar a carbodiimidização inicialmente em substância e, em seguida, completar depois da adição de um solvente. Como solventes podem ser usados, por exemplo, benzina, benzeno e/ou alquilbenzenos.

[026] Preferivelmente, as carbodiimididas a serem usadas no método de acordo com a invenção são purificadas antes de seu uso. A purificação dos produtos brutos pode ser efetuada tanto por destilação ou por meio de extração. Como solventes adequados para a purificação podem ser usados, por exemplo, álcoois, cetonas, éteres ou ésteres.

[027] Do mesmo modo, a preparação das carbodiimididas a serem usadas no método de acordo com a invenção também é possível a partir das anilinas trissubstituídas através da reação com CS_2 para formar o derivado de tiouréias e subsequente reação em soluções básicas de hipoclorito para formar a carbodiimida ou de acordo com os processos descritos no documento EP 0597382A.

[028] A dosagem líquida no método de acordo com a invenção é efetuada em máquinas de processamento que operam descontínuas ou contínuas, de preferência, naquelas que operam contínuas, tais como, por exemplo, extrusores de um, dois e multieixos, co-amassadores que operam contínuas (tipo ônibus) e/ou amassadores que operam descontínuas, por exemplo, do tipo Banbury e outros agregados usuais na indústria de polímeros. Essa pode ser efetuada logo no início ou no decurso da produção dos polímeros contendo grupos éster

ou logo no início ou no decurso do processamento, por exemplo, para formar monofilamentos ou para formar um granulado polimérico.

[029] Por dosadas em forma líquida no sentido da invenção é entendido, que as carbodiimidias da fórmula (I) mencionadas acima são acrescentadas por dosagem em forma líquida gravimétrica ou volumetricamente às máquinas de processamento que operam contínua ou descontinuamente. Para possibilitar isso, as carbodiimidias de acordo com a invenção devem ser líquidas ou de baixa viscosidade na dosagem, em particular, à temperatura ambiente, tal como é comum no processamento de polímeros. Para a dosagem líquida em processos de processamento utilizam-se os agregados de dosagem que operam continuamente, comuns na tecnologia de compostos termoplásticos. Esses podem ser aquecíveis. Preferivelmente, esses não são aquecíveis.

[030] Do mesmo modo, também é possível o uso de misturas líquidas de carbodiimidias da fórmula (I) em combinação com outras carbodiimidias poliméricas e/ou monoméricas estericamente exigentes, tais como, por exemplo, carbodiimida polimérica à base de tetrametilxililenediisocianato e/ou (bis-2,6-di-isopropilfenil-carbodiimida).

[031] O termo processo contínuo no sentido da invenção, significa que todos os componentes da receita, inclusive da carbodiimida líquida, apresentam a porção de massa prescrita na receita a qualquer momento da dosagem e processamento.

[032] O termo processo descontínuo no sentido da invenção, significa que todos os componentes da receita, inclusive da carbodiimida líquida, apresentam a porção de

massa prescrita na receita no final da dosagem.

[033] A proporção quantitativa da carbodiimida depende da aplicação posterior e perfaz preferivelmente 0,1 a 5 % em peso, de modo particularmente preferido 0,5 a 3 % em peso, de modo ainda mais particularmente preferido, 1 - 2 % em peso.

[034] A dosagem líquida da carbodiimida é preferivelmente efetuada a temperaturas de 5 a 120 °C, preferivelmente a 5 até 40 °C, de modo particularmente preferido a 10 até 35°C.

[035] No caso dos polímeros contendo grupos éster trata-se preferivelmente de poliuretanos termoplásticos (TPU).

[036] Nesse caso, trata-se de produtos comercialmente disponíveis, que podem ser obtidos, por exemplo, na empresa Bayer MaterialScience AG.

[037] Como exemplos para a produção de polímeros contendo grupos éster e seu processamento, mencionam-se preferivelmente os poliuretanos termoplásticos (TPU) e elastômeros de PU. O termo elastômero de PU compreende, nesse caso, os elastômeros de fundição a quente, como também a frio à base de poliuretano. Para isso, todas as matérias-primas e aditivos são alimentados em forma líquida e/ou sólida simultaneamente a um extrusor compound de maneira contínua ou descontínua em um reator de agitação. No extrusor compound realiza-se a mistura e a poliadição para o termoplasto aditivado, polimérico, pronto, o TPU.

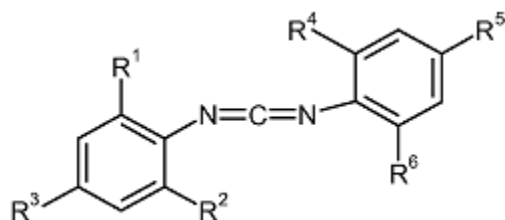
[038] Além disso, menciona-se preferivelmente o TPU, que experimenta sua estabilização somente depois de efetuada a poliadição, através da dosagem contínua de

carbodiimidas líquidas ao TPU fundido no extrusor compound, por meio de agregados de dosagem contínuos.

[039] Os seguintes exemplos servem para elucidar a invenção, sem, com isso, agirem com restrição.

Exemplos de execução

[040] Uma carbodiimida polimérica líquida à base de tetrametilxililenodi-isocianato, à venda sob o nome Stabaxol® P 200, bem como uma carbodiimida monomérica (bis-2,6-di-isopropilfenil-carbodiimida), à venda sob o nome Stabaxol® J da empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH em comparação com a carbodiimida monomérica líquida de acordo com a invenção (CDI I) da fórmula



[041] em que os radicais R¹ a R⁶ correspondem a isopropila,

[042] foi testada em poliéster poliálcool do tipo Desmophen® 2001 KS da empresa Bayer MaterialScience AG.

[043] Preparação da carbodiimida usada de acordo com a invenção

[044] Em um balão de superfície plana de 500 ml aquecido e enchido com nitrogênio, foram previamente introduzidos 400 g de 2,4,6-tri-isopropilfenilisocianato sob corrente de nitrogênio e aquecidos a 140 °C. Depois de adicionar 400 ml de óxido de 1-metil-fosfoleno, a mistura de reação foi aquecida dentro de 5 horas a 160 °C. A seguir, foi reagido por tanto tempo a 160 °C, até ser obtido um teor NCO

de < 1 % (corresponde a > 95 % de conversão). O produto bruto obtido dessa maneira foi purificado por meio de destilação. O produto obtido era um líquido amarelo claro com a viscosidade de 700 mPas a 25°C.

[045] Estabilidade térmica

[046] Para verificar a estabilidade térmica, realizaram-se análises termogravimétricas com um equipamento de medição TGA da empresa Mettler Tolerol (TGA851). Para isso, cada 10 - 15 mg de amostras foram analisadas sob nitrogênio com uma rampa de temperatura de 30 a 600 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A temperatura foi avaliada em °C ao atingir uma perda de peso de 5 % [T(5 %)].

[047] Os resultados são mostrados na tabela 1:

carbodiimida	T(5 %) de carbodiimida [°C]
Stabaxol® I (C)	200
Stabaxol® P 200 (C)	270
CDI I (dai)	260

C = comparação, dai= de acordo com a invenção

[048] Degradação do índice de acidez em poliéster poliol

[049] Tal como se sabe, o efeito de um agente de proteção de hidrólise à base de carbodiimidas estericamente impedidas pode ser testado em poliéster polióis líquidos por meio da degradação do ácido.

[050] A degradação do índice de acidez foi testada ao usar o CDI I em comparação com o Stabaxol®I e Stabaxol® P 200 mencionados acima no poliéster poliol Desmophen® 2001 KS da Bayer MaterialScience AG.

[051] Para isso, 1 % em peso, das carbodiimidas mencionadas acima foi misturada em poliéster poliol com um

índice de acidez medido de aproximadamente 0,9 mg de KOH/g e o índice de acidez foi regularmente medido.

[052] Os resultados são mostrados na tabela 2:

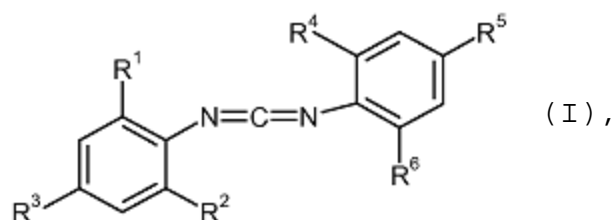
Carbodiimida Desmophen® 2001 KS	Índice de acidez [mg de KOH/g] após 0 min.	Índice de acidez [mg de KOH/g] após 30 min.	Índice de acidez [mg de KOH/g] após 60 min.	Índice de acidez [mg de KOH/g] após 120 min.	Índice de acidez [mg de KOH/g] após 240 min.	Índice de acidez [mg de KOH/g] após 480 min.
CDI I (dai)	0,86	0,51	0,27	0,09	0,00	
Stabaxol® I (C)	0,92	0,67	0,45	0,26	0,12	0,04
Stabaxol® P 200 (C)	0,87	0,69	0,55	0,42	0,35	0,28

C = comparação, dai= de acordo com a invenção

[053] Os resultados na tabela 1 e 2 mostram que o método de acordo com a invenção com o uso de carbodiimidas monoméricas líquidas, além de grandes vantagens no manuseio, leva também a uma degradação muito rápida do índice de acidez com uma estabilidade térmica simultaneamente muito boa.

REIVINDICAÇÕES

1. MÉTODO PARA A ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS CONTENDO GRUPOS ÉSTER, caracterizado pelas carbodiimidias possuírem a fórmula (I)



na qual R^1 , R^2 , R^4 e R^6 independentemente uns dos outros, ser C_3 - C_6 -alquila

e R^3 e R^5 independentemente uns dos outros, corresponder a C_1 - C_3 -alquila,

são acrescentadas em forma líquida (dosadas em forma líquida) em processos contínuos ou descontínuos para sua produção e/ou processamento.

2. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelos radicais R^1 a R^6 serem iguais dentro da molécula.

3. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelos radicais R^1 a R^6 serem isopropila.

4. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pela adição da carbodiimida líquida ser efetuada a temperaturas de 10 - 35 °C.

5. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por, no caso dos polímeros, se tratar de poliuretanos termoplásticos (TPU).