



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

(11) PI 1010804-1 B1



(22) Data do Depósito: 03/05/2010

(45) Data de Concessão: 06/10/2020

(54) Título: MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE COMPOSTOS QUE COMPREENDEM PELO MENOS UM GRUPO CARBODIIMIDA

(51) Int.Cl.: C08G 18/02; C08G 18/76.

(30) Prioridade Unionista: 15/05/2009 DE 102009021602.2.

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

(72) Inventor(es): ANKE BLAUL; WILHELM LAUFER; BERND KRAY; MICHAEL WUEHR.

(86) Pedido PCT: PCT EP2010055977 de 03/05/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/130594 de 18/11/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 11/11/2011

(57) Resumo: MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE CARBODIIMIDAS É descrito um método para fabricação de compostos que compreendem pelo menos um grupo carbodiimida, por transformação de um composto de partida contendo pelo menos um isocianato ou de um derivado desse, em que o método é executado pelo menos em duas etapas.

MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE COMPOSTOS QUE COMPREENDEM PELO MENOS UM GRUPO CARBODIIMIDA

A presente invenção se refere a um método para fabricação de carbodiimidas. Outro objeto da presente invenção são carbodiimidas obteníveis através do método de acordo com a invenção.

A presente invenção se refere, ainda, a carbodiimidas com um alto peso molecular e/ou baixa polidispersão, bem como ao uso, entre outros, de carbodiimidas de acordo com a invenção como estabilizadores contra a degradação hidrolítica de compostos contendo grupos éster e como agente de reticulação e extensores de cadeia em plásticos. Nessas aplicações, carbodiimidas possuem uma maior estabilidade com peso molecular maior e com peso molecular comparável em polidispersão menor.

Carbodiimidas orgânicas são conhecidas e encontram, por exemplo, uso como estabilizador contra a degradação hidrolítica de compostos contendo grupos éster, por exemplo, produtos de poliadição e policondensação, como poliuretano. Carbodiimidas podem ser fabricadas de acordo com métodos geralmente conhecidos, por exemplo, através da ação de catalisadores sobre mono ou poliisocianatos sob eliminação de dióxido de carbono. Como catalisadores são adequados, por exemplo, compostos heterocíclicos contendo fósforo, como fosfolina, fosfoleno e fosfolidina, bem como seus óxidos e sulfídios e/ou metal carbonila.

Tais carbodiimidas, sua fabricação e uso como estabilizadores contra a clivagem hidrolítica de plásticos à base de poliéster são descritos em US-A 5597942, US-A 5733959 e US-A 5 210 170.

Na DE 10 2004 041 605 A1 é descrita uma carbodiimida estrutural especialmente definida, bem como método para a sua fabricação. Nos exemplos concretos a fabricação ocorre livre de solvente, ou seja, em substância. A fabricação de carbodiimida ocorre, assim, na presença de catalisadores (especialmente na presença de metil-2,5-dihidro fosfoleno-1-óxidos e/ou 1-metil-2,3-dihidro fosfoleno-1-óxidos). Os catalisadores podem, finalmente, ser removidos da policarbodiimida através de destilação. As policarbodiimidas obtidas (ainda contendo grupos isocianato) são transformadas em conexão com outros acrilatos (funcionalização terminal).

A US-A 6 498 225 se refere a copolímeros em bloco, os quais compreendem, entre outros, um bloco de carbodiimida. A fabricação de carbodiimidas ocorre na presença de catalisadores básicos a temperatura elevada sob eliminação de dióxidos de carbono. Nos exemplos, a fabricação de carbodiimidas é realizada em um solvente (xilol).

EP 0 965 582 A revela carbodiimidas específicas à base de 1,3-bis-(1-metil-1-isocianato-etil)-benzol, contendo 12 até 40% em peso de unidades de oxietileno. A fabricação de carbodiimidas ocorre numa maneira convencional, como já descrito acima. A

transformação pode ser realizada na ausência ou na presença de solvente orgânicos.

EP 0 940 389 A descreve carbodiimidas estruturalmente específicas, as quais também contêm grupos uretano com função carbodiimida e/ou grupos uréia, em que as estruturas de carbodiimida estão ligadas aos átomos de hidrocarboneto não aromáticos.

5 Adiante, é descrito um método para fabricação dessas carbodiimidas, bem como misturas, as quais contêm essas carbodiimidas. A fabricação de carbodiimidas ocorre, assim, na ausência ou na presença de solventes orgânicos. Nos exemplos a síntese ocorre livre de solventes, ou seja, em substância.

EP 1 125 956 A se refere a carbodiimidas estruturalmente específicas, as quais

10 contêm outros grupos uréia e/ou grupos de ácido sulfônico e/ou grupos sulfonato. A fabricação dessas carbodiimidas ocorre através da transformação de 1,3-bis-(1-metil-1-isocianato etil)-benzol com pelo menos um ácido aminosulfônico e/ou pelo menos uma amina sulfonato na presença de catalisadores convencionais, em que a transformação é realizada, preferencialmente, em solventes. Após o alcance do conteúdo desejado nos

15 grupos NCO, a formação de policarbodiimida é interrompida e os catalisadores são destilados ou desativados. Nos exemplos, uma policarbodiimida é utilizada como reagente, o qual foi obtido de acordo com US-A 5 597 942; uma apresentação detalhada da fabricação de carbodiimida não ocorre nos exemplos.

EP 0 792 897 A revela policarbodiimidas aromáticas específicas e sua fabricação

20 de maneira convencional por meio de catalisadores contendo fósforo. A fabricação ocorre em um solvente. No início, no meio ou no fim da reação para fabricação da carbodiimida um isocianato para cobertura do fim da carbodiimida pode ser adicionado. No fim da reação a mistura de reação é colocada em um solvente, no qual a carbodiimida não é solúvel, de modo que ela se elimina e pode ser separada do monômero e do catalisador. Nos

25 exemplos, a fabricação de carbodiimida ocorre em tetrahidrofurano (THF).

US 5,750,636 descreve a fabricação de policarbodiimidas em um solvente com catalisadores convencionais. O solvente é clorado.

EP 0 686 626 A se refere a carbodiimidas hidrofílicas especiais. Em face da síntese das carbodiimidas é feita referência a métodos convencionais. Nos exemplos a formação da

30 carbodiimida ocorre em substância.

Na EP 0 628 541 A são descritas carbodiimidas especialmente estruturadas ou oligocarbodiimidas com grupos terminais isocianato, uréia e/ou uretano. Durante a fabricação de carbodiimidas pode ser trabalhado na presença ou ausência de solventes. Isocianatos terminais ainda podem ser bloqueados após a fabricação. Nos exemplos se

35 trabalha sem solvente durante a formação da carbodiimida.

A partir do estado da técnica são, assim, conhecidos métodos para fabricação de carbodiimidas, os quais ocorrem ou em substância ou na presença de solventes.

As carbodiimidas obteníveis através desses métodos de condensação em solvente ou substância possuem a desvantagem de pesos moleculares relativamente baixos.

Além disso, as carbodiimidas obteníveis a partir do estado da técnica possuem uma polidispersão muito alta.

5 A presente invenção, com isso, tem por base a tarefa de fornecer um método para fabricação de carbodiimidas, com o qual são obtidas carbodiimidas as quais, preferencialmente, possuem pesos moleculares maiores do que carbodiimidas obtidas com os métodos convencionais.

10 A presente invenção, além disso, tem por base a tarefa de fornecer um método para fabricação de carbodiimidas, com o qual são obtidas carbodiimidas as quais, preferencialmente, possuem polidispersão menor do que carbodiimidas obtidas com os métodos convencionais.

15 A presente invenção, além disso, tem por base a tarefa de fornecer um método para fabricação de carbodiimidas, com o qual são obtidas carbodiimidas as quais, preferencialmente, possuem pesos moleculares maiores do que carbodiimidas obtidas com os métodos convencionais, e com o qual são obtidas carbodiimidas as quais, preferencialmente, possuem polidispersão menor do que carbodiimidas obtidas com os métodos convencionais.

20 Além disso, a presente invenção tem por base fornecer um método para fabricação de carbodiimidas, com o qual é preferencialmente possível alcançar baixos conteúdos residuais de isocianatos nas carbodiimidas. Em especial, o teor residual de isocianato na carbodiimida deve ser menor do que 1,5% em peso em relação à carbodiimida.

25 Finalmente, o método de acordo com a invenção deve possuir um tempo total de reação comparável com o dos métodos convencionais em um rendimento comparável de cerca de 95%.

Essa tarefa é solucionada através do método de acordo com a invenção para fabricação de compostos que compreendem pelo menos um grupo carbodiimida.

30 O método de acordo com a invenção é caracterizado pela transformação de pelo menos um composto de partida contendo isocianato ou um derivado desse, em que o método de acordo com a invenção é executado pelo menos em duas etapas.

Especialmente, no método de acordo com a invenção, pelo menos um composto de partida contendo isocianato, na presença de um catalisador, em um método de duas etapas

(1) na etapa de método (1) primeiramente é submetido a uma primeira polimerização em substância, em que é obtido um primeiro produto de polimerização; e

35 (2) na etapa de método (2) o primeiro produto de polimerização resultante da etapa de método (1) é submetido a uma segunda polimerização em solução.

Na segunda fase do método, preferencialmente, nenhum outro catalisador é

adicionado.

Na segunda fase do método ocorre a adição de solvente, preferencialmente sem um resfriamento anterior.

5 Descobriu-se, de acordo com a invenção, que um método de combinação para fabricação de carbodiimidas, as quais compreendem tanto uma polimerização em substância (etapa de método (1)) como também uma polimerização em solução (etapa de método (2)) soluciona as tarefas definidas anteriormente. Em especial, as carbodiimidas obtidas pelo método de acordo com a invenção possuem, em comparação com as carbodiimidas que são obtidas, ou apenas com um método em substância ou somente com 10 um método em solução, massas moleculares maiores e uma polidispersão menor.

Além disso, carbodiimidas podem ser obtidas com o método de acordo com a invenção, as quais possuem, preferencialmente, um teor residual de isocianato menor do que 2,00% em peso, mais preferencialmente menor do que 1,5% em peso, especialmente preferencial menor do que 1,00% em peso e especialmente menor do que 0,75% em peso.

15 A duração total da reação ajustada ao método de acordo com a invenção fica na faixa dos métodos convencionais, os quais são conhecidos a partir do estado da técnica.

No contexto da presente invenção se entende por um método convencional para fabricação de carbodiimidas um método no qual um composto contendo isocianato é transformado, na presença de um catalisador e sob eliminação de dióxido de carbono, em 20 uma carbodiimida e o método é executado, finalmente, ou em substância ou em solução.

Abaixo são descritas modalidades específicas do método de acordo com a invenção, sem que a presente invenção esteja limitada a isso:

A adição de solvente para realização da polimerização em solução (quer dizer, etapa de método (2)) ocorre após um volume de isocianato, em geral, de 40 até 60%, 25 preferencialmente de 45 até 55%, especialmente a cerca de 50%. O método de acordo com a invenção é executado na segunda etapa de método até um conteúdo NCO dos compostos que compreendem pelo menos um grupo carbodiimida, preferencialmente maior que 2,00% em peso, preferencialmente maior que 1,5% em peso, especialmente preferencial maior que 1,00% em peso, especialmente maior que 0,75% em peso.

30 No contexto da presente invenção, qualquer composto pode ser usado como composto contendo isocianato, o qual compreende pelo menos um grupo isocianato. Em especial, o composto contendo isocianato é selecionado do grupo constituído de ciclohexilisocianato, diisocianato de isofoforona (IPDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de 2-metilpentano (MPDI), metileno bis-(2,6-diisopropilfenil isocianato) (MDIPI); 35 diisocianato de 2,2,4-trimetil-hexametileno/ diisocianato de 2,4,4-trimetil-hexametileno (TMDI), diisocianato de norbornano (NBDI), metileno difenil diisocianato (MDI), diisocianato de metil benzeno, bem como os isômeros 2,4 e 2,6 e misturas técnicas de ambos os

isômeros (TDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), 1,3-bis-(1-metil-1-isocianato-etil)-benzeno, 1,3,5-triisopropil-2,4-diisocianato benzeno (TRIDI) e/ou dicitlohexilmetil diisocianato (H12MDI).

5 No contexto da presente invenção, o composto contendo isocianato é selecionado do grupo constituído de diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), dicitlohexilmetil diisocianato (H12MDI), 1,3,5-triisopropil-2,4-diisocianato benzeno (TRIDI).

No contexto da presente invenção, o composto contendo isocianato é ainda, preferencialmente, 1,3,5-triisopropil-2,4-diisocianato benzeno (TRIDI).

10 Além disso, no contexto da presente invenção é possível que um derivado do composto de partida contendo isocianato seja usado. Em especial, tratam-se, nos derivados, de compostos que são selecionados do grupo constituído de isocianuratos, uretdionas, alofanatos e/ou biuretos.

15 De modo geral, a reação de condensação de pelo menos um composto contendo isocianato necessita de um catalisador.

Em uma primeira modalidade do método de acordo com a invenção se tratam, no catalisador, de pelo menos um catalisador contendo fósforo. Além disso, o catalisador pode ser selecionado do grupo constituído de fosfolenos, óxidos de fosfoleno, fosfolidinas e óxidos de fosfolina. O catalisador usado para a transformação de pelo menos um composto
20 contendo isocianato ainda é preferencialmente selecionado do grupo constituído de metil-2,5-dihidro-fosfoleno-1-óxido (CAS [930-38-1]), 1-metil-2,3-dihidro-fosfoleno-1-óxido (CAS [872-45-7]) e misturas disso (CAS [31563-86-7]).

25 Numa segunda modalidade do método de acordo com a invenção se trata, no catalisador, de uma base. A base é preferencialmente selecionada do grupo constituído de hidróxido alcalino, por exemplo, KOH ou NaOH; alcoolatos, por exemplo, terc. butilato de potássio, metilato de potássio e metilato de sódio.

30 No contexto da presente invenção o conteúdo no catalisador na primeira modalidade é de, preferencialmente, 0,001 até 1,00% em peso, preferencialmente 0,001 até 0,50% em peso, especialmente preferencial de 0,001 até 0,02% em peso, respectivamente com relação a pelo menos um composto contendo isocianato.

No contexto da presente invenção o conteúdo no catalisador na segunda modalidade é de, preferencialmente, 0,01 até 2,00% em peso, preferencialmente de 0,05 até 1,00% em peso, especialmente preferencial de 0,1 até 0,50% em peso, respectivamente com relação a pelo menos um composto contendo isocianato.

35 Na etapa de método (2) do método de acordo com a invenção, quer dizer, durante a polimerização em solução, um solvente é usado, o qual, preferencialmente, é selecionado do grupo constituído de benzeno; alquilbenzeno, especialmente tolueno, o-xilol, m-xilol, p-

xilol, diisopropil benzeno e/ou triisopropil benzeno; acetona; isobutil metil cetona; tetrahidrofurano; hexano; benzina; dioxano; N-metilpirrolidona; dimetilformamida e/ou dimetilacetamida.

5 Na etapa de método (2) são adicionados, em geral, respectivamente em relação à quantidade de monômeros empregados na etapa de método (1), 0,5 até 80% em peso, especialmente preferencial, 1 até 50% em peso, especialmente 2 até 20% em peso de solvente.

10 Através da escolha adequada das condições de reação, por exemplo, a temperatura de reação, o tipo de catalisador e a quantidade de catalisador, bem como o tempo de reação, o especialista pode ajustar o grau de condensação de uma maneira usual. O curso da reação pode ser monitorado mais facilmente através da determinação do conteúdo de NCO. Também se podem usar outros parâmetros, por exemplo, aumento da viscosidade, aprofundamento da cor ou desenvolvimento de CO₂ para o monitoramento do processo e o controle da reação.

15 Em face das temperaturas, nas quais a formação de carbodiimidas é realizada, é preferível que a etapa de método (1) seja executada a uma temperatura entre 50 até 220°C, mais preferivelmente entre 100 e 200°C, especialmente preferencial entre 140 e 190°C.

20 A respectiva temperatura na qual a formação de carbodiimidas é realizada pode ser alcançada por meio de uma rampa de temperatura. Pelo conceito de uma rampa de temperatura se entende, no contexto da presente invenção, que a temperatura na qual a formação de carbodiimidas ocorre não é alcançada imediatamente, mas sim através de aquecimento lento.

A rampa de temperatura pode ser, por exemplo, 1 até 10°C / 30 minutos.

25 A etapa de método (2) é executada a uma temperatura preferencialmente entre 50 até 220°C, ainda preferencial entre 100 e 200°C, especialmente preferencial entre 140 e 190°C.

30 Em outra modalidade da presente invenção a transformação de pelo menos um composto contendo isocianato é realizada na presença de uma atmosfera de proteção. Nesse sentido, ou apenas a primeira etapa de método de transformação em substância pode ser realizada ou a segunda etapa de método da transformação em solução na presença de uma atmosfera de proteção.

Numa modalidade preferencial da invenção, no entanto, ambas as etapas de método são realizadas na presença de um gás inerte. Como gás inerte é usado, preferencialmente argônio, nitrogênio ou uma mistura qualquer desses gases.

35 Quando a mistura de reação possui o conteúdo desejado de grupos NCO, a formação de policarbodiimidas é usualmente finalizada. Para isso, os catalisadores, no caso de uso de catalisador contendo fósforo, podem ser destilados sob pressão reduzida ou

podem ser desativados através da adição de um desativador, como, por exemplo, tricloreto de fósforo. Os catalisadores são preferencialmente destilados.

Numa outra modalidade da presente invenção o método de acordo com a invenção compreende, após a etapa de método (2), uma etapa de método (3), em que

5 (3.1) pelo menos um catalisador é removido por destilação do composto de carbodiimida e/ou

(3.2) pelo menos um catalisador é desativado através da adição de um desativador, como, por exemplo, tricloreto de fósforo.

10 A mistura de reação também é submetida, eventualmente, ao seguinte reprocessamento (método 3.3), em que a separação ou desativação do catalisador pode ocorrer, de acordo com as etapas de método (3.1) e/ou (3.2) acima, antes do reprocessamento.

15 Para este propósito pode ser adicionado à mistura de reação obtida a partir da etapa de método (2), na dependência da quantidade de solvente, o qual já foi adicionado na etapa de método (2), outro solvente. Alternativamente, também se pode dispensar a adição de outro solvente, caso o solvente já tenha sido adicionado de modo suficiente na etapa de método (2).

20 Caso um solvente de acordo com a etapa de método (2) seja adicionado durante o reprocessamento, então pode se tratar do mesmo solvente que também é usado durante a polimerização de solvente na etapa de método (2) e que já foi descrito anteriormente. Na medida em que é feita referência a isso.

Em seguida a carbodiimida é preferencialmente precipitada por meio da adição de um solvente polar, tal como acetona, etil acetato, etanol ou metanol.

Esse reprocessamento (variante 3.3) é especialmente preferencial.

25 Outro reprocessamento consiste em submeter o produto de polimerização originário da etapa de método (2) diretamente em uma remoção do solvente e confeccionar o resíduo obtido como produto final.

30 De acordo com o método são preferenciais as carbodiimidas que possuem um conteúdo de catalisadores para a formação de carbodiimidas menor do que 25 ppm no produto final, quer dizer, após o reprocessamento.

Outro objeto da presente invenção é uma carbodiimida em uma primeira modalidade, a qual é caracterizada por um peso molecular M_w de 20000 até 40000 g/mol, preferencialmente 25000 até 35000 g/mol, especialmente preferencial 26000 até 34000 g/mol.

35 O peso molecular das carbodiimidas obtidas de acordo com a invenção é maior do que o peso molecular das carbodiimidas correspondentes, as quais são obtidas através de polimerização limpa de substâncias ou polimerização limpa em solução, o que é esclarecido

pelos exemplos descritos abaixo.

Com base em pontos de vista ecológicos e toxicológicos é preferível quando a carbodiimida possui um conteúdo final de isocianato maior que 2,00% em peso, preferencialmente maior que 1,50% em peso, especialmente preferencial maior que 1,00%
5 em peso, especialmente maior que 0,75% em peso.

As propriedades físicas, mecânicas e reológicas das carbodiimidas são determinadas através da polimolecularidade (a proporção de peso médio em relação ao número médio). Essa proporção também é designada como polidispersão D e é uma medida para a largura de uma distribuição de massa molecular. Quanto maior for a
10 polidispersão, tanto mais larga também é a distribuição de massa molecular. A determinação dos pesos moleculares ocorreu, preferencialmente, através da cromatografia de permeação em gel em tetrahidrofurano a 40°C contra poliestireno como padrão. Para as medições foram usados, por exemplo, três colunas comutadas sucessivamente (constituídas de um poliestireno reticulado com divinilbenzeno) da empresa PSS Polymer Standards
15 Service GmbH com um tamanho de partícula de 5 µm e tamanho de poros entre 100 e 500 Å a uma taxa de fluxo de 1 mL/min.

Outro objeto da presente invenção é, por isso, uma carbodiimida em uma segunda modalidade, a qual é caracterizada por uma polidispersão de menos do que 2,5, preferencialmente menor do que 2,25, especialmente preferencial menor do que 2,00,
20 especialmente entre 1,6 e 1,8.

Em uma outra modalidade dessa carbodiimida na segunda modalidade, a carbodiimida possui um peso molecular M_w de 20000 até 40000 g/mol, preferencialmente 25000 até 35000 g/mol, especialmente preferencial 26000 até 34000 g/mol.

Outro objeto da presente invenção é uma carbodiimida em uma terceira
25 modalidade, a qual é obtível de acordo com o método descrito acima.

Essa carbodiimida, a qual é obtida através do método de acordo com a invenção, possui um peso molecular M_w de 20000 até 40000 g/mol, preferencialmente 25000 até 35000 g/mol, especialmente preferencial 26000 até 34000 g/mol.

Além disso, essa carbodiimida, a qual é obtida através do método de acordo com a
30 invenção, possui uma polidispersão menor do que 2,5, preferencialmente menor do que 2,25, especialmente preferencial menor do que 2,00, especialmente entre 1,6 e 1,8.

As carbodiimidas obtidas também podem, além disso, ser funcionalizadas de modo terminal. Funcionalizações terminais correspondentes estão descritas na DE 10 2004 041 605 A1, cuja revelação a esse respeito está incluída por referência na presente invenção.

35 Após terminada a carbodiimidização, os grupos isocianato terminais livres da carbodiimida e/ou de policarbodiimidas oligômeros nas carbodiimidas de acordo com a invenção podem ser bloqueados com compostos de hidrogênio reativos C-H ou N-H, ou

podem ser completa ou parcialmente saturados com aminas alifáticas, cicloalifáticas e/ou aralifáticas, alcoóis desse tipo e/ou alcoóis alcóxi-polióxi-alquilenos. De acordo com uma modalidade vantajosa, as aminas alifáticas, cicloalifáticas ou aralifáticas, alcoóis e/ou alcoóis alcóxi-polióxi-alquilenos são adicionadas em um baixo excedente de grupos -OH-, -NH- e/ou -NH₂ em relação aos grupos NCO da mistura de reação contendo (poli)carbodiimidas para a completa saturação dos grupos isocianatos, são deixadas reagir e após isso, eventualmente, as quantidades não transformadas são destiladas sob pressão reduzida.

De acordo com uma outra variante de método preferencialmente empregada, as (poli)carbodiimidas de acordo com a invenção podem ser fabricadas com grupos isocianatos parcial ou completamente saturados, numa forma que se transforma, primeiramente, até 50% em peso, preferencialmente até 23% em peso dos grupos isocianatos com pelo menos uma amina alifática, cicloalifática ou aralifática, álcool e/ou álcool alcóxi-polióxi-alquilenos e depois se condensam, completa ou parcialmente, os grupos isocianato livres na presença de catalisadores sob eliminação de dióxido de carbono em carbodiimidas e/ou policarbodiimidas oligômeros.

As monocarbodiimidas de acordo com a invenção e/ou policarbodiimidas oligômeros se adéquam surpreendentemente como aceitantes para compostos carboxílicos e encontram, portanto, uso, preferencialmente como estabilizadores contra a degradação de compostos contendo grupos éster, por exemplo, polímeros contendo grupos éster, por exemplo, produtos de policondensação, tais como, por exemplo, poliéster termoplástico, como tereftalatos de polietileno e butileno, éster de poliéter, poliamidas, poliéster amida, policaprolactona, bem como resina de poliéster e éster de poliéster, como, por exemplo, copolímeros em bloco de tereftalato de butileno e de polietileno e policaprolactona e produtos de poliadição, por exemplo, poliuretano, poliuréia e elastômeros de poliuréia e poliuretano, que contêm grupos éster. Esses compostos contendo grupos éster são conhecidos, de modo geral. Suas substâncias de partida, seus métodos de fabricação, estruturas e propriedades estão descritos variadamente na literatura padrão. Com base na boa solubilidade nos componentes de construção para fabricação de poliuretanos, as (poli)carbodiimidas de acordo com a invenção se adéquam especialmente como estabilizadores contra a degradação hidrolítica de poliuretanos, preferencialmente elastômeros poliuretano compactos ou celulares e especialmente poliuretanos termoplásticos, bem como elastômeros celulares ou compactos.

As carbodiimidas de acordo com a invenção são especialmente usadas para fabricação de películas de plástico, especialmente películas PET (polietileno tereftalato), películas TPU (poliuretano termoplástico) e películas PLA (ácido polilático).

A presente invenção é explicada mais precisamente com base nos exemplos a seguir, sem estarem limitadas a eles.

Modalidades da invenção:

Foram executados, no total, quatro métodos para fabricação de carbodiimidas:

Teste a): polimerização em substância

5 Num balão flangeado de 500 mL aquecido e enchido com nitrogênio são colocados sob nitrogênio 306 g de diisocianato de triisopropil benzeno e aquecidos a 140°C. Após adição de 19 mg de 1-metil-óxido de fosfoleno a mistura de reação é aquecida dentro de 5 horas a 180°C. Deixa-se reagir por 43 horas a essa temperatura e se alcança um conteúdo de NCO de 2,1% (correspondente a 93% de volume).

Teste b): polimerização em solução

10 Num balão flangeado de 500 mL aquecido e enchido com nitrogênio são colocados sob nitrogênio 420 g de uma solução contendo 50% de diisocianato de triisopropil benzeno em diisopropil benzeno e aquecidos a 140°C. Após adição de 0,005% de MPO (12 mg) em relação ao isocianato a mistura de reação é aquecida dentro de 5 horas e aquecida a 180°C. Deixa-se reagir por 43 horas a essa temperatura e se alcança um conteúdo de NCO de
15 3,4% (correspondente a 77%).

Teste c): método de combinação

Num balão flangeado de 500 mL aquecido e enchido com nitrogênio são colocados sob nitrogênio 420 g de diisocianato de triisopropil benzeno e aquecidos a 140°C. Após adição de 24 mg de 1-metil-óxido de fosfoleno a mistura de reação é aquecida dentro de 5
20 horas a 180°C. Após 3 horas a essa temperatura são adicionados 48 g de diisopropil benzeno. Em conexão, deixa-se reagir por outras 40 horas a 180°C e se alcança um conteúdo de NCO de 1,1% (correspondente a 96% em volume).

Avaliação:

Uma vez que o conteúdo de isocianato é calculado por grama de substância, em
25 consideração a melhor comparabilidade dos conteúdos de isocianato apresentados na figura 1 tendo em conta as diferentes quantidades de solvente.

A diminuição no conteúdo de NCO mostra que a polimerização em uma solução em 50% é a reação mais lenta (comparar: polimerização de solução). Após 48 horas ainda estão disponíveis quase 23% da quantidade inicial de NCO.

30 Em ambos os outros casos se trata de uma polimerização em substância para as primeiras 8 horas. A forte diminuição da velocidade de reação se torna evidente após cerca de 15 horas; comparar figura 1. Assim, após 48 horas de tempo de reação em substância ainda estão disponíveis 7,2% da concentração de partida de isocianato, enquanto no método de combinação apenas 4,1% estão presentes.

35 O curso de NCO sobre um tempo de reação de 15 até 48 horas é apresentado na figura 1. Ela mostra a curva para a diminuição (1) do conteúdo de NCO para o método de combinação de acordo com a invenção (quadrado). Para comparação servem a

transformação (2) em substância (losango) e (3) a transformação em solução (triângulo).

Nesse sentido, torna-se claro que o método de acordo com a invenção corre mais rápido do que os métodos convencionais da polimerização em substância ou polimerização limpa em solvente.

5 Na figura 2 são mostrados os diagramas de eluição (em THF contra poliestireno como padrão medido) das variantes de método da carbodiimidização em substância (comparar, linha contínua (2)), em solução (comparar, linha pontilhada (3)) e em método de combinação de acordo com a invenção (linha tracejada (1)).

O sinal de solvente foi cortado.

10 Uma comparação da curva mostra que no método de combinação de acordo com a invenção o máximo em um volume de eluição fica em cerca de 17,4 MI, enquanto que em método em substância são registrados dois picos no volume de eluição mais alto (17,8 mL e 18,6 mL). Essa observação também se reflete nas massas moleculares de peso médio alcançadas. Assim, a massa molecular de peso médio na polimerização em substância é de
15 13800 g/mol, enquanto na solução apenas uma massa molecular de peso médio de 4600 g/mol é alcançada. O método de combinação de acordo com a invenção fornece, após o mesmo tempo, um peso médio de 28900 g/mol e é, com isso, duas vezes tão grande como o peso médio da polimerização em substância. Tabela 2, tanto as massas moleculares de peso médio, de valor médio, bem como a polidispersão para as três variantes de método
20 são tomadas. Os cromatogramas já mostram que a distribuição de massa molecular após o método de combinação é o menor. Essa impressão óptica é confirmada através dos valores das polidispersões, como elas são mostradas na tabela 2.

Tabela 1: Diminuição de NCO / isocianato livre no correr da reação durante as três variantes de método. Para melhor comparação não foi considerado o teor de
25 **solvente.**

Tempo [h]	Substância (comparação)	Solução (comparação)	Combinação (de acordo com a invenção)
0	100%	100%	100%
2	86,70%	92,11%	92,18%
4	68,78%	84,69%	81,29%
6	59,52%	79,73%	63,27%
8	46,53%	71,29%	52,38%
24	17,93%	44,76%	14,02%
32	12,82%	37,01%	8,23%
48	7,21%	22,79%	4,12%

Tabela 2: Dados GPC das três variantes de método após medição em THF contra poliestireno como padrão.

Método	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	D
Substância (comparação)	4900	13800	2,78
Solvente (comparação)	1500	4600	2,99
Combinação (de acordo com a invenção)	13300	28900	2,18

Teste d): Método de combinação (de acordo com a invenção)

Num balão flangeado de 500 mL aquecido e enchido com nitrogênio são colocados sob nitrogênio 420 g de diisocianato de triisopropil benzeno e aquecidos a 140°C. Após adição de 26 mg de 1-metil-óxido de fosfoleno a mistura de reação é aquecida dentro de 5 horas a 180°C. Após uma hora e meia a essa temperatura foram adicionadas 45 g de diisopropil benzeno. Em conexão, deixa-se reagir por 40 horas a uma temperatura de 180°C e se alcança um conteúdo de NCO de 0,8% (correspondente a 97% de volume).

No teste d) o conteúdo de NCO antes da adição do solvente fica em 15,4% e o conteúdo de NCN até então formado em 8,75%.

Após 48 horas de tempo de reação, o conteúdo de NCO ainda é de 0,8%, em que o conteúdo de NCN cresceu até 12,9% (solvente ainda é obtido na amostra).

Figura 3 mostra o cromatograma da amostra após 48 horas de tempo de reação. O sinal em cerca de 29 mL se origina do solvente. Os pesos moleculares de peso e valor médio com e sem sinal do solvente, bem como as polidispersões resultantes disso podem ser tomados na tabela 3.

Tabela 3: Resultados do GPC em THF e contra poliestireno como padrão de teste d) após um tempo de reação de 48 horas.

Avaliação	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	D
com solvente	3300	29600	9,08
sem solvente	13500	30900	2,29

Reprocessamento 1:

Através de destilação de quatro horas a 180°C em vácuo uma grande parte do solvente pôde ser removida.

Após a destilação o conteúdo de NCO ainda é de 0,6%, em que o conteúdo de NCN cresceu em 13,6% (resto de solvente ainda é obtido na amostra).

Figura 4 mostra o cromatograma de permeação em gel da amostra após 52 horas de tempo de reação (48 horas de tempo de reação e quatro horas de remoção destilativa do solvente). O sinal em cerca de 29 mL se origina do solvente e caiu significativamente em comparação com a amostra antes da destilação. Os pesos moleculares de peso e valor

médio com e sem sinal de solvente, bem como as polidispersões resultantes disso podem ser tomadas na tabela 4.

Tabela 4: Resultados do GPC em THF e contra poliestireno como padrão de teste d) após um tempo de reação de 48 horas e quatro horas de remoção destilativa do solvente.

Avaliação	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	D
com solvente	8500	31800	3,76
sem solvente	15100	32100	2,13

Reprocessamento 2 – Precipitação 1

O produto obtido após 48 horas de tempos de reação é fabricado como solução toluênica de 54% a 85°C. Essa solução é adicionada lentamente em quantidade de 1,4 vezes de acetona e o produto precipitado é filtrado, lavado e secado. O correr do volume de eluição é apresentado na figura 5.

Tabela 5: Resultados do GPC em THF e contra poliestireno como padrão de teste d) após um tempo de reação de 48 horas após precipitação de acetona.

	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	D
Teste d Precipitação 1	19370	34170	1,76

Reivindicações

1. MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE COMPOSTOS QUE COMPREENDEM PELO MENOS UM GRUPO CARBODIIMIDA, através da transformação de pelo menos um composto de partida contendo isocianato, em duas etapas na presença de um catalisador, 5 caracterizado pelas etapas de:

(1) primeiramente é submetido a uma primeira polimerização em substância, em que é obtido um primeiro produto de polimerização; e

(2) o primeiro produto de polimerização resultante da etapa de método (1) é submetido a uma segunda polimerização em solução a uma temperatura entre 100 e 200°C em que a 10 primeira polimerização na etapa de método (1) é executada até um rendimento de isocianato de 40 a 60%.

2. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo composto contendo isocianato ser selecionado do grupo constituído de ciclohexil-isocianato, diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de 2- 15 metilpentano (MPDI), metileno bis-(2,6-diisopropilfenil isocianato) (MDIPI); diisocianato de 2,2,4-trimetil-hexametileno/ diisocianato de 2,4,4-trimetil-hexametileno (TMDI), diisocianato de norbornano (NBDI), metileno difenil diisocianato (MDI), diisocianato de metil benzeno, bem como os isômeros 2,4 e 2,6 e misturas técnicas de ambos os isômeros (TDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), 1,3-bis-(1-metil-1-isocianato-etil)-benzeno, 1,3,5-triisopropil-2,4- 20 diisocianato benzeno (TRIDI) e/ou dicitlohexilmetil diisocianato (H12MDI).

3. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pela etapa de método (1) ser executada a uma temperatura entre 50 a 220°C.

4. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pela temperatura definida de acordo com a reivindicação 3 ser atingida por meio de uma rampa de temperatura.

5. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo solvente utilizado na etapa de método (2) ser selecionado do grupo constituído de benzeno; alquilbenzeno, especialmente tolueno, o-xilol, m-xilol, p-xilol, diisopropil benzeno e/ou triisopropil benzeno; acetona; isobutil metil cetona; tetrahidrofurano; hexano; benzina; dioxano; N-metilpirrolidona; dimetilformamida e/ou dimetilacetamida. 25

30