

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2012.06.05	(73) Titular(es): RHEIN CHEMIE RHEINAU GMBH DÜSSELDORFER STRASSE 23-27 68219 MANNHEIM DE
(30) Prioridade(s):	
(43) Data de publicação do pedido: 2013.12.11	
(45) Data e BPI da concessão: 2015.04.22 163/2015	(72) Inventor(es): WILHELM LAUFER ARMIN ECKERT DE DE
	(74) Mandatário: JOÃO LUÍS PEREIRA GARCIA RUA CASTILHO, 167 2º 1070-050 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **MÉTODO PARA A ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS QUE CONTÊM GRUPOS ÉSTER**

(57) Resumo:

ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS CONTENDO GRUPOS ÉSTER COMPREENDE ADICIONAR COMPOSTOS DE CARBODIIMIDAS SUBSTITUÍDAS (I) EM FORMA LÍQUIDA E EM PROCESSOS CONTÍNUOS OU DESCONTÍNUOS DURANTE A PREPARAÇÃO E/OU PROCESSAMENTO DO POLÍMERO. A ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS CONTENDO GRUPOS ÉSTER COMPREENDE ADICIONAR COMPOSTOS DE CARBODIIMIDAS SUBSTITUÍDAS (I) EM FORMA LÍQUIDA E EM PROCESSOS CONTÍNUOS OU DESCONTÍNUOS DURANTE A PREPARAÇÃO E/OU PROCESSAMENTO DO POLÍMERO. R1, R2, R4 E R6 : ALQUILO C3-C6, R3 E R5 : ALQUILO C1-C3.

RESUMO

MÉTODO PARA A ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS QUE CONTÊM GRUPOS ÉSTER

Estabilização de polímeros contendo grupos éster compreende adicionar compostos de carbodiimidas substituídas (I) em forma líquida e em processos contínuos ou descontínuos durante a preparação e/ou processamento do polímero. A estabilização de polímeros contendo grupos éster compreende adicionar compostos de carbodiimidas substituídas (I) em forma líquida e em processos contínuos ou descontínuos durante a preparação e/ou processamento do polímero. R^1 , R^2 , R^4 e R^6 : alquilo C_3-C_6 , R^3 e R^5 : alquilo C_1-C_3 .

DESCRIÇÃO

MÉTODO PARA A ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS QUE CONTÊM GRUPOS ÉSTER

A invenção refere-se a métodos para a estabilização de polímeros que contêm grupos éster, em que são adicionadas carbodiimidas aromáticas monoméricas dosificadas de maneira líquida durante sua preparação e/ou processamento.

As carbodiimidas têm dado bom resultado em muitas aplicações, por exemplo como agente protetor contra a hidrólise para termoplásticos, poliois, poliuretanos etc.

Preferentemente utilizam-se para isso carbodiimidas estericamente impedidas. É conhecido neste contexto sobretudo 2,6-diisopropilfenil-carbodiimida (Stabaxol® I de Rhein Chemie Rheinau GmbH).

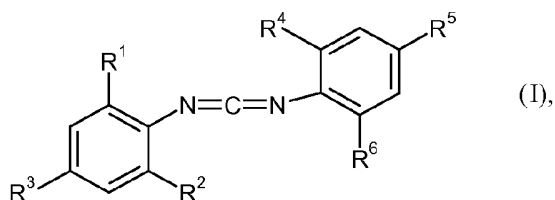
As carbodiimidas conhecidas para este fim no estado da técnica têm, no entanto, os inconvenientes de ser voláteis inclusive a temperaturas baixas. Estas não são estáveis termicamente e mostram em forma de pó uma tendência forte ao bloqueio. Usadas como estabilizador em sistemas poliméricos, estas têm o inconveniente de que não podem fluir e assim não podem se fundir até antes da aplicação e somente então podem ser dosadas.

Portanto, existe uma necessidade de carbodiimidas estericamente impedidas que possam ser utilizadas para este fim e que não apresentem os inconvenientes mencionados anteriormente.

Portanto, era objetivo da presente invenção a facilitação de um método para a estabilização de polímeros que contêm grupos éster, em que os estabilizadores fossem estáveis contra temperatura e em armazenamento, se encontrassem muito fluidos já a temperatura ambiente, pudessem ser preparados facilmente e pudessem ser aplicados em forma líquida.

Surpreendentemente, este objetivo pode ser solucionado por meio da utilização de determinadas carbodiimidas monoméricas.

Portanto, é objeto da presente invenção um método para a estabilização de polímeros que contêm grupos éster, em que são adicionados carbodiimidas de fórmula (I)



em que R^1 , R^2 , R^4 e R^6 independentemente entre si são alquilo C_3-C_6 ,

e R^3 e R^5 independentemente entre si significam alquilo C_1-C_3 , dosificadas de maneira líquida em processos contínuos ou descontínuos para sua preparação e/ou processamento.

Os resíduos alquilo C_3-C_6 podem ser lineares e/ou ramificados. Preferentemente, estes são ramificados.

Nas carbodiimidas de fórmula (I) usadas no método de acordo com a invenção, os resíduos R^1 a R^6 são preferentemente iguais.

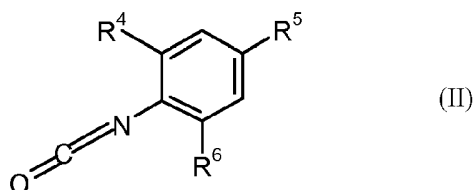
Em outra forma de realização preferente da invenção, os resíduos R^1 a R^6 correspondem a isopropilo.

As carbodiimidas são líquidas a temperatura ambiente e têm a 25 °C preferentemente viscosidades inferiores a 2000 mPas, de maneira especialmente preferente inferiores a 1000 mPas.

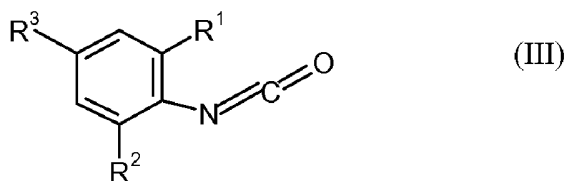
O contexto da invenção compreende todas as definições de resíduos, os índices, os parâmetros e as explicações entre si citados anteriormente e expostos a seguir gerais ou mencionados em intervalos preferentes, ou seja, também entre os respetivos intervalos e intervalos preferentes em qualquer combinação.

Os compostos de fórmula (I) são estáveis em armazenamento, líquidos a temperatura ambiente e se caracterizam por uma excelente capacidade de dosagem.

Estas carbodiimidas podem ser preparadas por meio da carbodiimidação de benzenoisocianatos trissubstituídos de fórmula (II)



e



em que R^1 , R^2 , R^4 e R^6 independentemente entre si são alquilo C_3-C_6

e R^3 e R^5 independentemente entre si correspondem a alquilo C_1-C_3 ,

com separação de dióxido de carbono a temperaturas de 40 °C a 200 °C em presença de catalisadores e eventualmente solventes.

No caso dos benzenoisocianatos trissubstituídos se trata preferentemente de 2,4,6-triisopropilfenilisocianato, 2,6-diisopropil-4-etilfenilisocianato e 2,6-diisopropil-4-metilfenilisocianato. As benzenoaminas trissubstituídas necessárias para sua preparação podem ser preparadas (tal como é conhecido pelo perito) através de uma alquilação de Friedel-Crafts de anilina com o correspondente alceno, haloalcano, haloalquenbenzeno e/ou halocicloalcano.

A seguir são feitas reagir estas com fosgênio para dar o correspondente benzenoisocianato trissubstituído.

A carbodiimidação se realiza com reação a isso

preferentemente de acordo com o método descrito em Angew. Chem. 93, pág. 855 - 866 (1981) ou o documento DE-A-11 30 594 ou Tetrahedron Letters 48 (2007), pág. 6002 - 6004.

Como catalisadores para a preparação dos compostos de fórmula (I) são preferidos numa forma de forma de realização da invenção bases fortes ou compostos de fósforo. Preferentemente utilizam-se óxidos de fosfoleno, fosfolidinas ou óxidos de fosfolino assim como os correspondentes sulfuretos. Além disso, podem ser utilizados como catalisadores amins terciárias, compostos metálicos que reagem de maneira básica, óxidos ou hidróxidos, alcoolatos ou fenolatos alcalinos, alcalino-terrosos, sais metálicos de ácidos carboxílicos e compostos organometálicos não básicos.

A carbodiimidação pode ser realizada tanto em substância como num solvente. Igualmente é possível iniciar a carbodiimidação em primeiro lugar em substância e a seguir completá-la após a adição de um solvente. Como solvente podem ser utilizados, por exemplo naftas, benzeno e/ou alquilbenzenos.

Preferentemente as carbodiimidas a serem utilizadas no método de acordo com a invenção são purificadas antes de sua utilização. A purificação dos produtos brutos pode ser realizada tanto de maneira destilativa ou por meio de extração. Como solventes adequados para a purificação podem ser utilizados, por exemplo, álcoois, cetonas, éteres ou ésteres.

Igualmente é possível também a preparação das carbodiimidas a serem utilizadas no método de acordo com a invenção a partir das anilinas trissubstituídas por meio de reação com CS₂ para dar o derivado de tioureia e reação posterior em soluções básicas de hipoclorito para dar a carbodiimida ou de acordo com o método descrito no documento EP 0597382A.

A dosagem líquida no método de acordo com a invenção

se realiza em máquinas de processamento que trabalham de maneira descontínua ou contínua, preferentemente em máquinas de processamento que trabalham de maneira contínua, tais como por exemplo prensas extrusoras de único fuso, de duplo fuso e de vários fusos, co-amassadoras que trabalham de maneira contínua (tipo Buss) e/ou amassadoras que trabalham de maneira descontínua, por exemplo tipo Banbury e outras unidades habituais na indústria de polímeros. Esta pode ser realizada justo ao início ou no transcurso da preparação dos polímeros que contêm grupos éster ou justo ao início ou no transcurso do processamento, por exemplo, para dar monofilamentos ou para dar granulado de polímero.

Por dosificado de maneira líquida no sentido da invenção entende-se que as carbodiimidas de fórmula (I) mencionadas anteriormente são dosadas em forma líquida gravimétrica ou volumetricamente a as máquinas de processamento que trabalham de maneira contínua ou descontínua. Para possibilitar isto, as carbodiimidas de acordo com a invenção devem ser líquidas e de baixa viscosidade durante a dosagem, em particular a temperatura ambiente, tal como é habitual no processamento de polímeros. Para a dosagem líquida em processos de processamento utilizam-se as unidades de dosagem habituais na tecnologia de preparação de mistura de termoplásticos, que trabalham de maneira contínua. Estas podem ser aquecidas. Preferentemente, estas não podem ser aquecidas.

Igualmente é possível também a utilização de misturas líquidas de carbodiimidas de fórmula (I) em combinação com outras carbodiimidas poliméricas e/ou monoméricas exigentes estericamente, tais como, por exemplo, carbodiimida polimérica a base de tetrametilxililendiisocianato e/ou (bis-2,6-diisopropilfenil-carbodiimida).

O termo processo contínuo significa no sentido da invenção que todas as partes constituintes da formulação,

incluindo a carbodiimida líquida, apresentam em qualquer momento da dosagem e processamento a proporção em massa prescrita na formulação.

O termo processo descontínuo significa no sentido da invenção todas as partes constituintes da formulação, incluindo a carbodiimida líquida, apresentam ao final da dosagem a proporção em massa prescrita na formulação.

A proporção de quantidade da carbodiimida depende da aplicação posterior e chega preferentemente a de 0,1 % a 5 % em peso, de maneira especialmente preferente de 0,5 % a 3 % em peso, de maneira muito especialmente preferente de 1-2 % em peso.

A dosagem líquida da carbodiimida é realizada preferentemente a temperaturas de 5 °C a 120 °C, preferentemente a de 5 °C a 40 °C, de maneira especialmente preferente a de 10 °C a 35 °C.

No caso dos polímeros que contêm grupos éster se trata preferentemente de poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), poliuretanos termoplásticos (TPU), copoliésteres, tais como o poliéster modificado de ciclohexanodiol e ácido tereftálico (PCTA), elastómeros de poliésteres termoplásticos (TPE E), poli(ácido láctico) (PLA) e/ou derivados de PLA, polihidroxialcanoatos (PHA), plásticos a base de amido e/ou poliamidas (PA), tais como por exemplo poliamida 6, 6.6, 6.10, 612. 10, 11, 12, ou em combinações, tais como por exemplo combinações PA/PET ou PHA/PLA. De acordo com isto se trata de polímeros que podem obtenerse comercialmente.

Como exemplos para a preparação dos polímeros que contêm grupos éster e seu processamento podem ser mencionados por um lado poliuretanos termoplásticos (TPU). Estess se policondensam durante o processamento. Para isso todas as substâncias brutas e aditivos são alimentadas em forma líquida e/ou sólida ao mesmo tempo à prensa extrusora

de preparação de mistura de maneira contínua. Na prensa extrusora de preparação de mistura se realiza a mistura e a poliadição para obter o termoplástico acabado, polimérico, com aditivos, TPU.

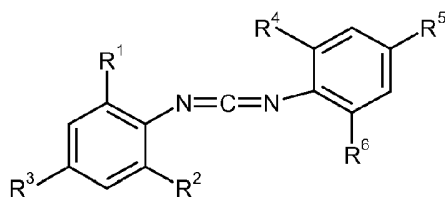
Por outro lado pode ser mencionado poli(tereftalato de etileno) (PET) que experimenta sua aditivação somente após realizar a poliadição, por meio de dosagem contínua de carbodiimidas líquidas ao PET fundido na prensa extrusora de preparação de mistura por meio de unidades de dosagem contínuas.

O método de acordo com a invenção permite sobretudo a estabilização contra a hidrólise para polímeros do tipo poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), poliuretanos termoplásticos (TPU), copoliésteres, elastómeros de poliésteres termoplásticos (TPE E), poli(ácido láctico) (PLA) e/ou derivados de PLA, polihidroxialcanoatos (PHA), plásticos a base de amido e/ou poliamidas (PA) ou suas combinações.

Os seguintes exemplos servem para a explicação da invenção, sem que atuem de maneira limitativa com relação a isso.

Exemplos de forma de realização

Uma carbodiimida polimérica líquida a base de tetrametilxililendiisocianato foi testada, que pode ser obtida com a denominação Stabaxol® P 200 assim como uma carbodiimida monomérica (bis-2,6-diisopropilfenil-carbodiimida), que pode ser obtida com a denominação Stabaxol® I da empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH em comparação com a carbodiimida monomérica líquida (CDII) de acordo com a invenção de fórmula



em que os resíduos R^1 a R^6 correspondem a isopropilo, em poliesterpoliol do tipo Desmophen® 2001 KS da empresa Bayer MaterialScience AG.

Preparação da carbodiimida usada de acordo com a invenção

Num balão de gargalo esmerilado e fundo plano de 500 ml aquecido e preenchido com azoto foram dispostos com corrente de azoto 400 g de 2,4,6-triisopropilfenilisocianato e foram aquecidos até 140 °C. Após a adição de 400 mg de óxido de 1-metil-fosfoleno a mistura de reação foi aquecida no intervalo de 5 horas até 160 °C. A seguir foi feito reagir posteriormente a 160 °C até que se tinha conseguido um conteúdo em NCO de < 1 % (corresponde a > 95 % de conversão). O produto bruto assim obtido foi purificado por meio de destilação. O produto obtido era um líquido amarelo claro com a viscosidade de 700 mPas a 25 °C.

Estabilidade térmica

Para o estudo da estabilidade térmica foram realizadas análises termogravimétricas com um dispositivo de medição TGA da empresa Mettler Toledo (TGA851). Para isso foram analisadas em cada caso 10 - 15 mg de amostra com azoto com um programa de temperatura de 30 °C a 600 °C a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min. Foi avaliada a temperatura em °C ao conseguir uma perda de peso de 5 % [T(5 %)].

Os resultados são representados no quadro 1:

Carbodiimida	T(5 %) de carbodiimida [°C]
Stabaxol® I (V)	200
Stabaxol® P 200 (V)	270
CDI I (erf)	260
V = exemplo comparativo, erf = de acordo com a invenção	

Redução do índice de acidez em poliesterpoliol

Tal como se sabe, a ação de um agente protetor contra a hidrólise a base de carbodiimidas estericamente impedidas em poliesterpolioles líquidos pode ser testada por meio de redução da acidez.

A redução do índice de acidez foi testada com a utilização de CDI I em comparação com o Stabaxol® I e Stabaxol® P 200 mencionados anteriormente no poliesterpoliol Desmophen® 2001 KS de Bayer MaterialScience AG.

Para isso foi introduzido por meio de agitação a 80 °C 1 % em peso das carbodiimidas mencionadas anteriormente em poliesterpoliol com um índice de acidez medido de aproximadamente 0,9 mg de KOH/g e foi medido regularmente o índice de acidez.

Os resultados são representados no quadro 2:

Carbodiimida em 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 (erf)	0,86	0,51	0,27	0,09	0,00	
Stabaxol® I (V)	0,92	0,67	0,45	0,26	0,12	0,04
Stabaxol® P 200 (V)	0,87	0,69	0,55	0,42	0,35	0,28
V = exemplo comparativo, erf = de acordo com a invenção						

Os resultados no quadro 1 e 2 mostram que o método de acordo com a invenção com a utilização de carbodiimidas monoméricas líquidas, além de grandes vantagens na manipulação também leva a uma redução do índice de acidez muito rápida com ao mesmo tempo estabilidade térmica muito boa.

DOCUMENTOS REFERIDOS NA DESCRIÇÃO

Esta lista de documentos referidos pelo autor do presente pedido de patente foi elaborada apenas para informação do leitor. Não é parte integrante do documento de patente europeia. Não obstante o cuidado na sua elaboração, o IEP não assume qualquer responsabilidade por eventuais erros ou omissões.

Documentos de patente referidos na descrição

- DE 1130594 A [0018]
- EP 0597382 A [0022]

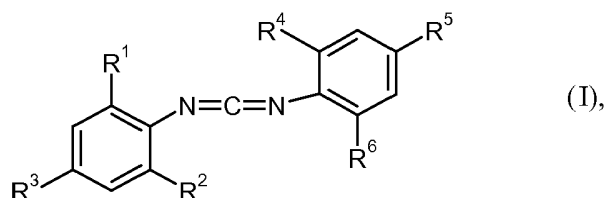
Documentos de não patente citados na descrição

- *Angew. Chem.*, 1981, vol. 93, 855-866 [0018]
- *Tetrahedron Letters*, 2007, vol. 48, 6002-6004 [0018]

Lisboa, 1 de Julho de 2015

REIVINDICAÇÕES

1. Método para a estabilização de polímeros que contêm grupos éster, **caracterizado por** serem adicionadas carbodiimidas de fórmula (I)



em que R^1 , R^2 , R^4 e R^6 independentemente entre si são alquilo C_3-C_6

e R^3 e R^5 independentemente entre si correspondem a alquilo C_1-C_3 ,

em forma líquida (dosificadas de maneira líquida) em processos contínuos ou descontínuos para sua preparação e/ou processamento.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** os resíduos R^1 a R^6 dentro da molécula serem iguais.

3. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado por** os resíduos R^1 a R^6 são isopropilo.

4. Método de acordo com uma ou várias das reivindicações 1 a 3, **caracterizado por** a adição da carbodiimida líquida ser realizada a temperaturas de 10 - 35 °C.

5. Método de acordo com uma ou várias das reivindicações 1 a 4, **caracterizado por** no caso dos polímeros se tratar de poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), poliuretanos termoplásticos (TPU), copoliésteres, elastômeros de poliésteres termoplásticos (TPE E), poli(ácido láctico) (PLA) e/ou derivados de PLA,

EP2671912B1

polihidroxialcanoatos (PHA), plásticos a base de amido e/ou poliamidas (PA) ou suas combinações.

Lisboa, 1 de Julho de 2015