



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

(21) **PI 1004028-5 A2**

(22) Data de Depósito: 14/10/2010
(43) Data da Publicação: 13/02/2013
(RPI 2197)



(51) *Int.Cl.:*
C08L 79/08
C08G 18/00

(54) **Título:** NOVOS CAPTADORES DE FORMALDEÍDO

(30) **Prioridade Unionista:** 16/10/2009 US pct/us2009061052

(73) **Titular(es):** Rhein Chemie Corporation, Rhein Chemie
Rheinau GMBH

(72) **Inventor(es):** Ana Maria Cano Sierra, Jeffrey A. Russel

(57) **Resumo:** NOVOS CAPTADORES DE FORMALDEÍDO. A invenção relaciona-se a novos captadores de formaldeído, um processo para reduzir a quantidade de formaldeído adicionando estes captadores e seu uso.

Relatório Descritivo de Patente de Invenção para: **“NOVOS CAPTADORES DE FORMALDEÍDO”**.

A invenção relaciona-se a novos captadores de formaldeído, um processo para reduzir a quantidade de formaldeído adicionando esses captadores e seu uso.

5 Formaldeído é um dos materiais de partida mais importantes na indústria química. É utilizado, por exemplo, na síntese de resinas uréia-formaldeído, resinas de melanina, resinas de fenol-formaldeído, plásticos de polioximetileno e difenil metileno diisocianatos.

Formaldeído é também um precursor para o álcool polifuncional tal como pentaeritritol, o qual é utilizado para fazer tintas e explosivos. Outros derivados do
10 formaldeído incluem o difenil metileno diisocianato, o qual é um componente importante em tintas e espumas de poliuretano, e hexamino, o qual é utilizado em resinas fenol-formaldeído.

No uso da indústria têxtil é feito de resinas com base de formaldeído como finalizadores para produzir tecidos resistentes a rugas.

15 Formaldeído é também utilizado na produção de adesivos, suporte têxtil, agentes de ligação, ligantes em moldagem de areia, trocador iônico, artigos moldados e extrusados, resinas de fundição e endurecedores.

O material contendo formaldeído pode desgasificar, o que é problemático, uma vez que apresenta a maior desvantagem sendo classificado como um possível carcinogênico
20 humano pela Agência de Proteção ao Meio Ambiente dos Estados Unidos.

Em razão dos riscos acima mencionados para a saúde humana houve uma forte necessidade por captadores eficazes de formaldeído.

No estado da técnica, principalmente as ditioamidas são conhecidas como captadoras, por exemplo, em US 3,255,150. Estas substâncias apresentam a desvantagem
25 dos polímeros se decomporem em enxofre, o que acelera as atividades de ligação cruzada. Além disso, sua eficiência depende da presença de aditivos ou aceleradores adicionais, tais como compostos fenólicos. Diferentes carbodiimidas foram utilizadas no passado para degradar uma quantidade de formaldeído. Ver, por exemplo, GB 993600. EP-A 0117748. U.S 4923469 ou WO 2007/090735. Entretanto, eles são caros ou não são suficientemente
30 eficazes.

Há uma grande necessidade por captadores de formaldeído altamente eficientes, que também serão utilizáveis em diversas aplicações.

Um objeto da presente invenção é então fornecer um captador de formaldeído eficiente.

35 Surpreendentemente, foi atualmente descoberto que certas carbodiimidas alcançam esse objetivo.

A presente invenção fornece assim novos e eficientes captadores de formaldeído.

Como carbodiimidas os seguintes compostos da fórmula (I) $R^1-(N=C=N-R)_n-R''$ são preferidas, onde:

-R representa um radical aromático, alifático, cicloalifático ou aralquilenos onde, no caso de um resíduo aromático ou aralquilenos, carrega, em ambas posições orto- e, opcionalmente na posição para-, em relação ao átomo de carbono aromático o qual carrega o grupo carbodiimida, substituintes alifáticos e/ou cicloalifáticos com pelo menos 3 átomos de carbono, que podem também conter heteroátomos, tais como N,S e/ou O, por exemplo, imidazolil;

- R' representa resíduos alquil, cicloalquil, aril, aralquil, que carregam, em ambas posições orto- e opcionalmente na posição para- em relação ao átomo de carbono aromático que carrega o grupo carbodiimida, substituintes alifáticos e/ou cicloalifáticos com pelo menos 2 átomos de carbono, ou $NHCONHR^1$, $R-NHCONR^1R^2$ e $R-NHCOOR^3$, -NHCOS- R^1 , -COOR', -OR', -N (R^1)₂, -SR¹, -OH, -NH₂, NHR¹ ou epoxi.

-R'' representa -N=C=N-aril, -N=C=N-alquil, -N=C=N-cicloalquil,

-N=C=N-aralquil, -NHCONHR¹, -NHCONR¹R² ou -NHCOOR³

-NHCOS- R^1 , -COO R^1 , -OR', -N (R^1)₂ -SR¹, -OH, -NH₂ NH R^1 onde os resíduos aril ou aralquil carregam, em ambas posições orto- e opcionalmente na posição para- em relação ao átomo de carbono aromático que carrega o grupo carbodiimida, substituintes alifáticos e/ou cicloalifáticos com pelo menos 2 átomos de carbono, onde em R' e em R'', independente um do outro assim como R¹ e R² são os mesmos ou diferentes e representam um radical alquil, cicloalquil ou aralquil, oligo-polietileno e/ou polipropileno glicol e R³ tem um dos significados de R¹ ou representa um radical poliéster, poliéter ou poliamida e

-n representa um número inteiro de 1 a 5000, preferencialmente de 2 a 20.

Os captadores de formaldeído especialmente preferidos, são os que contêm pelo menos uma carbodiimida de acordo com a fórmula (I), onde R é 1,3,5-triisopropil-2,4-diisocianatobenzeno,

R' representa alquil, aril ou aralquil que carrega, em ambas posições orto- em relação ao átomo de carbono aromático que carrega o grupo carbodiimida, substituintes alifáticos com pelo menos 2 átomos de carbono, $R-NHCPNHR^1$, $R-NHCONR^1R^2$ e $R-NHCOOR^1$, -NHCOS- R^1 ,

- R'' representa H, N=C=N-aril, -N=C=N-alquil, -N=C=N-cicloalquil, -N=C=N-aralquil, -NHCONHR¹, -NHCONR¹R² ou -NHCOOR³, -NHCOS- R^1 , -COO R^1 , -OR', -N (R^1)₂, -SR¹, -OH, -NH₂, NH R^1

onde o resíduo aril ou aralquil carrega, em ambas posições orto- e opcionalmente na posição para- em relação ao átomo de carbono aromático que carrega o grupo carbodiimida, substituintes alifáticos e/ou cicloalifáticos com pelo menos 2 átomos de carbono, onde, em R' e em R'', independente um do outro assim como R¹ e R² são o

mesmos ou diferentes e representam um radical alquil, cicloalquil ou aralquil, oligo-/polietileno -e/ou polipropileno glicol e R^3 possui um dos significados de R^1 ou representam um poliéster, poliéter ou um radical poliamida, e n representa um número inteiro de 1 a 5000 preferencialmente de 2 a 20.

5 Alquil/ alifático significa preferencialmente resíduos C_1 - C_{18} .

Cicloalifático significa preferencialmente C_5 - C_{18} -cicloalquil e aralquil ou aralquilenos significa preferencialmente C_8 - C_{18} alquil ou aralquilenos.

As policarbodiimidas usadas são produtos comercialmente disponíveis, por exemplo, de Rhein Chemie Rheinau GmbH sob o nome comercial Stabaxol®.

10 Alternativamente, eles podem ser preparados de acordo com métodos bem conhecidos por técnicos no assunto.

Os compostos podem ser obtidos, por exemplo, conduzindo uma reação de condensação de decarboxilação de vários polisocianatos usando um composto organofosforado ou um composto organometálico como um catalisador a uma temperatura
15 não menor que aproximadamente 70°C, sem usar qualquer solvente ou usando um solvente inerte, tal como, por exemplo, tolueno, xilol etc.

Para preparar as carbodiimidas da fórmula geral (I), seus mono- ou diisocianatos podem ser condensados como compostos de iniciação a temperaturas elevadas, por exemplo de 40 a 200°C, na presença de catalisadores com a liberação de dióxido de carbono. Métodos adequados são descritos em DE-A-1130594 e em FR 1180370.
20

Em outra modalidade da invenção policarbodiimidas são usadas. Essas policarbodiimidas são comercialmente disponíveis ou podem ser produzidas por métodos de produção convencionais para policarbodiimidas [por exemplo, os métodos descritos em US 2,941,956; JP-B-47-33279, J. Org. Chem. 28,2069-2075 (1963) e Chemical Review, 1981, Vol. 81, No.4, páginas 619 a 621].
25

O composto carbodiimida inclui em particular 4,4'-díciclohexilmetanocarbodiimida (grau de polimerização = 2 a 20), N,N'-isoforoncarbodiimida, N,N'-di-2,6-diisopropilfenilencarbodiimida (grau de polimerização = 2 a 20) e afins, e não está especificamente limitada assim como o composto tem pelo menos um grupo carbodiimida na molécula. Além disso, as carbodiimidas poliméricas alifáticas podem ser usadas, por exemplo, com base na isoforona diamina.
30

Os compostos são comercialmente disponíveis.

Em uma modalidade preferida da presente invenção as carbodiimidas são utilizadas como uma mistura de pelo menos duas diferentes carbodiimidas.

35 Em outra modalidade da presente invenção pelo menos uma carbodiimida estericamente escondida é usada, tais como carbodiimida polimérica e/ou oligomérica baseada em 1,3,5-triisopropil-2,4-diisocianato-fenolato.

Em uma modalidade preferida da presente invenção a carbodiimida é usada em uma quantidade de 0.001 a 100 peso.-%, preferencialmente de 0.01 a 100 peso.-%.

5 Nestes casos, no quais a quantidade de carbodiimida é menor que 100%, captador de formaldeído é usado na forma de mistura base, formulações ou diluição, o que significa que a carbodiimida é misturada com aqueles formaldeídos contendo polímeros do uso pretendido. Essas utilizações pretendidas podem ser, por exemplo, aquelas descritas posteriormente como exemplos de aplicação.

Estes polímeros podem ser, mas estão limitados a:

10 -aminoplásticos, tais como resinas de uréia-formaldeído, resinas melanina e/ou resinas fenol-formaldeído em sistemas de derretimento ou em solventes ou sistemas baseados em água e/ou

- termoplásticos, tais como poliacetais, como polioximetileno em sistemas de derretimento ou em solventes ou sistemas baseados em água assim como seus copolímeros como, por exemplo, compostos baseados em poliuretano e/ou

15 - ligantes /compostos poliméricos/compostos copoliméricos que são aptos para quebrar/ eliminar o formaldeído, por exemplo, copolímeros em base de acrilato tais como compostos copoliméricos contendo ácido metacrílico monomérico, glicidilmetacrilato ou C₂C₁₀-hidroxi-alkilmetacrilato, e/ou compostos baseados em vinil, tais como compostos estireno e/ou olefina, assim como etileno, propileno etc. .

20 Os mais preferidos são polioximetileno (POM), aminoplásticos e/ou copolímeros acrilato.

Estes polímeros estão disponíveis comercialmente.

25 Misturas bases, formulações ou diluições podem também obter aditivos adicionais tais como, por exemplo, antioxidantes, estabilizantes leves, retardadores de chama, estabilizadores de calor, lubrificantes, agentes nucleares, agentes tensoativos, etc ..

A presente invenção também fornece um novo processo para reduzir a quantidade de formaldeído, na qual pelo menos 0,001% de carbodiimida é adicionada ao formaldeído contendo polímero, e/ou ligantes/compostos poliméricos/compostos copoliméricos, que são aptos a quebrar/eliminar o formaldeído, por exemplo copolímeros em base de acrilato.

30 Os polímeros são os acima mencionados.

Os parâmetros do processo dependem das características do polímero:

No caso de um solvente ou de um polímero dispersado em água o seguinte processo é preferido:

35 A carbodiimida e/ou mistura de carbodiimidas irão ser adicionadas a uma solução/dispersão de um polímero como um solução/dispersão de aminoplásticos e/ou termoplásticos, como por exemplo, poliacetal, aminoplasto, misturando-se preferencialmente em temperaturas acima da temperatura ambiente (temperaturas elevadas).

No caso de um polímero derretido, a carbodiimida e/ou mistura de carbodiimidas serão adicionadas ao polímero derretido, misturando-se preferencialmente em temperaturas acima da temperatura de derretimento do polímero.

Em todos os casos os equipamentos de mistura comuns, como dissolvedor ou misturadores, podem ser usados. Tais equipamentos de mistura são comercialmente disponíveis.

Em outra modalidade preferida da presente invenção, aditivos posteriores irão ser adicionados à carbodiimida antes do procedimento de mistura. É também possível adicionar parcialmente os aditivos ao polímero e à carbodiimida alternativamente.

No caso do polímero derretido é também possível adicionar a carbodiimida

- durante a extrusão, para garantir sua mistura durante a extrusão;
- injetando o polímero e/ou a carbodiimida junto ou separadamente no procedimento de injeção de moldagem ou
- misturando a carbodiimida e o polímero antes ou durante o processo de fundição.

A presente invenção também fornece o uso de carbodiimidas como acima definido para as seguintes aplicações:

- adesivos, especialmente adesivos para madeira de lei ou materiais de madeira, por exemplo, compostos de madeiras e madeira contraplacada, aplicações têxteis (como a indústria têxtil utiliza resinas baseadas em formaldeído como finalizadores para produzir tecidos resistentes a rugas), em construções, cozinha e produção de móveis e armários, especialmente para aminoplásticos

- artigos plásticos produzidos por extrusão, moldagem por injeção ou fundição, estes podem também ser usados em adesivos ou revestimentos especialmente para termoplásticos.

- em agentes adesivos, ligantes, especialmente ligantes de areia para moldagem, espumas locais usadas como isolantes, sintonizadores ou qualquer outra aplicação, incluindo têxtil, cobertura de piso, carpetes e móveis.

A presente invenção é descrita mais detalhadamente por referência nos exemplos seguintes, sem estar limitada a eles.

Exemplos:

Os seguintes compostos foram utilizados.

POM (Polioxietileno) = Edgetek™ ATC-000/000 Natural UV do PolyOne Corporation, um composto poliacetal (POM) homopolímero, que foi seco por 3 horas a 90°C antes de ser adicionado ao extrusor.

Stabaxol®P = livre de Isocianato- - aromática substituída- carbodiimida polimérica de acordo com a fórmula I de Rhein Chemie Rheinau GmbH.

Nos exemplos 1-4 diferentes quantidades de Stabaxol® P têm sido utilizadas como

descrito na tabela 1. Stabaxol® P foi incorporado a um extrusor de prensa dupla ZSK 25 do Coperion W & P preenchido com POM a uma faixa de temperatura de 180 a 220°C. Os granulados extrusados foram analisados por detecção fotométrica com pararosanilina após uma destilação com vapor de água.

5 Tabela 1: Composições dos exemplos e resultados do teste

Exemplo No.	Quantidade de Stabaxol® em POM [%]	Quantidade de formaldeído [mg/kg]
1	0,00	1670
2	0,01	7,9
3	0,02	3,7
4	0,1	<0,1

Pode ser claramente observado que a quantidade de formaldeído pode ser reduzida dramaticamente através da adição de uma simples pequena quantidade de carbodiimidas, o que demonstra evidentemente esta nossa invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Captador de formaldeído **caracterizado** pelo fato de que contém pelo menos uma carbodiimida, de acordo com a fórmula (I) $R'-(N=C=N-R)_n-R''$ (I), onde:

5 - R representa um radical aromático, alifático, cicloalifático ou aralquilenos onde, no caso de um resíduo aromático ou aralquilenos, carrega, em ambas posições orto- e opcionalmente na posição para- em relação ao átomo de carbono aromático o qual carrega o grupo carbodiimida, substituintes alifáticos e/ou cicloalifáticos com pelo menos 3 átomos de carbono, que podem também conter heteroátomos;

10 - R' representa resíduos alquil, cicloalquil, aril, aralquil, que carregam, em ambas posições orto- e opcionalmente na posição para- em relação ao átomo de carbono aromático que carrega o grupo carbodiimida, substituintes alifáticos e/ou cicloalifáticos com pelo menos 2 átomos de carbono, ou $R-NHCONHR^1$, $R-NHCONR^1R^2$, $R-NHCOOR^3$, $-NHCOS-R^1$, $-COO R^1$, $-O R^1$, $-N (R^1)_2$, $-SR^1$, $-OH$, $-NH_2$, NHR^1 ou epoxi,

15 - R'' representa $-N=C=N$ -aril, $-N=C=N$ -alquil, $-N=C=N$ -cicloalquil, $-N=C=N$ -aralquil, $-NHCONHR^1$, $-NHCONR^1R^2$ ou $-NHCOOR^3$, $-NHCOS-R^1$, $-COO R^1$, $-O R^1$, $-N (R^1)_2$, $-SR^1$, $-OH$, $-NH_2$, $NH R^1$ onde os resíduos aril ou aralquil carregam, em ambas posições orto- e opcionalmente na posição para- em relação ao átomo de carbono aromático que carrega o grupo carbodiimida, substituintes alifáticos e/ou cicloalifáticos com pelo menos 2 átomos de carbono, onde em R' e em R'', independente um do outro assim como R¹ e R² são os mesmos ou diferentes e representam um radical alquil, cicloalquil ou aralquil, oligo-polietileno e/ou polipropileno glicol e R³ tem um dos significados de R¹ ou representa um radical poliéster, poliéter ou poliamida; e

-n representa um número inteiro de 1 a 5000.

25 2. Captador de formaldeído, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que contém pelo menos uma carbodiimida de acordo com a fórmula (I) onde $R=1,3,5$ -trioisopropil-2, 4-diisocianatobenzeno,

30 - R' representa alquil, aril ou aralquil, que carrega, em ambas posições orto- em relação ao átomo de carbono aromático que carrega o grupo carbodiimida, substituintes alifáticos com pelo menos 2 átomos de carbono, ou $R-NHOPNHR^1$, $R-NHCONR^1R^2$ e $R-NHCOOR^3$, $-NHCOS-R^1$,

- R'' representa H, $N=C=N$ -aril, $-N=C=N$ -alquil, $-N=C=N$ -cicloalquil, $-N=C=N$ -aralquil, $-NHCONHR^1$, $-NHCONR^1R^2$ ou $-NHCOOR^3$, $-NHCOS-R^1$, $-COO R^1$, $-OR^1$, $-N (R^1)_2$, $-SR^1$, $-OH$, $-NH_2$, $NH R^1$,

35 onde o resíduo aril ou aralquil carrega, em ambas posições orto- e opcionalmente na posição para- em relação ao átomo de carbono aromático que carrega o grupo carbodiimida, substituintes alifáticos e/ou cicloalifáticos com pelo menos 2 átomos de carbono, onde, em R' e em R'', independente um do outro assim como R¹ e R² são o

mesmos ou diferentes e representam um radical alquil, cicloalquil ou aralquil, oligo-/polietileno e/ou polipropileno glicol e R³ possui um dos significados de R¹ ou representa um poliéster, poliéter ou um radical poliamida; e

-n representa um número inteiro de 1 a 5000.

- 5 3. Captador de formaldeído, de acordo com as reivindicações 1 a 2, **caracterizado** pelo fato de que contém compostos aminoplásticos, termoplásticos, e/ou ligantes/ compostos poliméricos/ compostos copoliméricos que são aptos para quebrar/ eliminar o formaldeído.

- 10 4. Captador de formaldeído, de acordo com as reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de que contém carbodiimida em uma quantidade de 0,001 a 100% do peso.

5. Processo para reduzir a quantidade de formaldeído, **caracterizado** pelo fato de que é adicionado pelo menos 0,001% de captador de formaldeído de acordo com as reivindicações 1 a 4 ao formaldeído contendo polímero e/ou ligantes/compostos poliméricos/compostos copoliméricos que são aptos para quebrar/ eliminar o formaldeído.

- 15 6. Uso de captadores de formaldeído de acordo com uma das reivindicações 1 a 5 **caracterizado** pelo fato de que apresenta uma das seguintes aplicações:

- adesivos, adesivos para madeira de lei ou materiais de madeira, aplicações têxteis para produzir tecidos resistentes a rugas, em construções, cozinha e produção de móveis e armários,

- 20 - artigos plásticos produzidos por extrusão, injeção de moldagem ou fundição, e/ou
- em agentes adesivos, ligantes, ligantes de areia para moldagem, espumas locais usadas como isolantes, sintonizadores ou qualquer outra aplicação, incluindo têxtil, cobertura de piso, carpetes e móveis.

Resumo da Patente de Invenção para: **“NOVOS CAPTADORES DE FORMALDEÍDO”**

A invenção relaciona-se a novos captadores de formaldeído, um processo para reduzir a quantidade de formaldeído adicionando estes captadores e seu uso.