

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 495**

51 Int. Cl.:

| | |
|--------------------|-----------|
| C08C 19/22 | (2006.01) |
| C08F 8/30 | (2006.01) |
| C08L 51/00 | (2006.01) |
| C08L 51/06 | (2006.01) |
| C08L 51/04 | (2006.01) |
| C08K 5/28 | (2006.01) |
| C08K 5/3415 | (2006.01) |
| C08L 23/36 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.10.2014 PCT/EP2014/073416**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2015 WO15067531**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2014 E 14792802 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2017 EP 3066152**

54 Título: **Proceso para modificar polímeros**

30 Prioridad:

07.11.2013 EP 13191967

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

22.03.2018

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Stationsstraat 77
3811 MH Amersfoort, NL**

72 Inventor/es:

**BEEK, WALDO JOSEPH ELISABETH y
TALMA, AUKE GERARDUS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 660 495 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para modificar polímeros

La presente invención se refiere a un proceso para modificar polímeros sin requerir peróxido ni azufre.

5 Los elastómeros están convencionalmente reticulados usando azufre elemental combinado con diversos aceleradores de vulcanización de azufre. Sin embargo, la reticulación con peróxidos gana más terreno el último par de años. Las ventajas de la reticulación con peróxido son la mejor resistencia a la reversión, una mejor resistencia química y al calor y una mejor deformación remanente por compresión en comparación con los sistemas reticulados con azufre.

10 Las poliolefinas tales como el polietileno son comúnmente curadas con peróxidos. Los sistemas de curado a base de azufre no se usan generalmente para las poliolefinas debido a que sus temperaturas de procesamiento son próximas o superiores al comienzo del curado del paquete de curado de azufre. Además, la decoloración por aditivos y el olor de los componentes de azufre son muy indeseables en aplicaciones de poliolefina.

Sin embargo, se conoce que el polipropileno se degrada con el tratamiento de peróxido y tampoco puede reticularse con azufre por la ausencia de insaturaciones en el polímero.

15 Los peróxidos se usan para mejorar la resistencia en estado fundido del polipropileno creando ramificaciones de cadena larga.

20 Otra desventaja tanto de los tratamientos con azufre como con peróxido es que se forman compuestos volátiles orgánicos durante el proceso. Además, los componentes de los sistemas de curado, es decir el azufre, los aceleradores, los peróxidos y sus productos de descomposición, con frecuencia tienden a migrar a la superficie del artículo de polímero tratado (lo que se denomina "bloom" o empañamiento), que puede provocar una contaminación por contacto indeseable en la piel o en otras superficies.

Por lo tanto, sería deseable proporcionar un proceso para modificar polímeros sin requerir peróxido, azufre ni compuestos que contienen de azufre.

25 Preferiblemente, tal proceso también estaría desprovisto de la liberación de compuestos volátiles orgánicos y empañamiento.

Este objeto se logra mediante el proceso según la presente invención, que no requiere del uso de peróxido, azufre ni aceleradores de azufre y en donde el nitrógeno puede ser el único componente volátil formado.

30 El proceso implica la funcionalización de la estructura principal del polímero. Durante esta funcionalización, se libera nitrógeno. La segunda etapa del proceso implica un tratamiento térmico durante el cual no se necesita liberar compuestos volátiles adicionales.

El proceso según la presente invención se refiere a un proceso para modificar un polímero en ausencia de cantidades de azufre elemental mayores que 0,5 phr, que comprende las etapas de:

35 a. mezclar dicho polímero con una monoazida funcionalizada con maleimida a una temperatura en el intervalo de 80°C a 250°C para formar un polímero funcionalizado, y

b. tratar térmicamente el polímero funcionalizado a una temperatura en el intervalo de 150°C a 270°C.

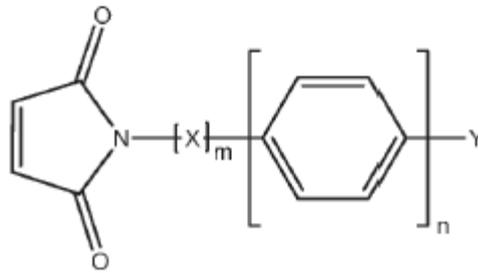
Los polímeros que pueden ser modificados adecuadamente por este método incluyen elastómeros, polímeros de cadena saturada y poliésteres.

40 Ejemplos de elastómeros son el caucho natural (NR), el caucho estireno-butadieno (SBR), el caucho butadieno (BR), caucho butilo (IIR), el elastómero de copolímero de etileno propileno (EPM), el elastómero de terpolímero de etileno propileno dieno (EPDM) y el copolímero de etilvinilacetato (EVA).

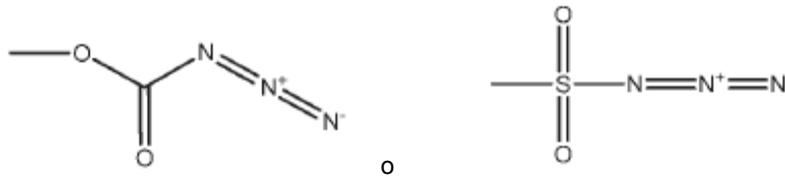
Los polímeros de cadena saturada incluyen poliolefinas. Las poliolefinas adecuadas son poliestireno, polietileno (LDPE, LLDPE, HDPE) y polipropileno (PP), ambos homopolímeros y copolímeros de los mismos. Ejemplos de tales copolímeros son elastómeros de poliolefina (POE) que se basan en copolímeros de polietileno-octeno o butano.

45 Ejemplos de poliésteres son ácido poliláctico (es decir, poliláctido, PLA) y poli(hidroxialcanoatos tales como poli(hidroxibutirato), poli(butileno succinato), poliglicólido y poli(ε-caprolactona).

Las monoazidas funcionalizadas con maleimida que pueden usarse en el proceso de la presente invención tienen preferiblemente la fórmula:

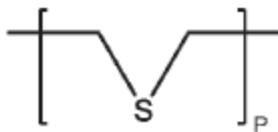
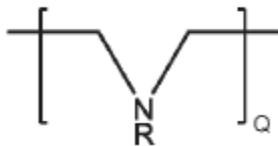
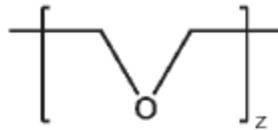


en donde Y es



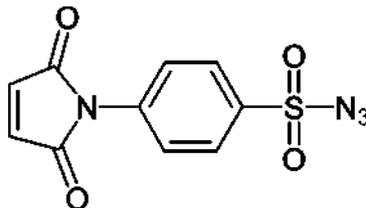
5 m es 0 o 1, n es 0 o 1, $n + m = 1$ o 2, preferiblemente 1, y X es un resto hidrocarburo alifático o aromático, lineal o ramificado con 1-12 átomos de carbono, opcionalmente que contiene de heteroátomos.

Cuando X contiene heteroátomos, preferiblemente tiene una de las siguientes estructuras:



en donde Z, Q y P son números enteros en el intervalo de 1 a 6, y R se selecciona entre el grupo que consiste en H, alquilo, arilo, fenilo y grupos fenilo sustituidos.

10 Una monoazida particularmente preferida es la 4-(2,5-dioxo-2,5-dihidro-1H-pirrol-1-il)benceno sulfonil azida:



15 La etapa de funcionalización a) puede realizarse en cualquier equipo adecuado capaz de mezclar polímeros a una temperatura en el intervalo de 80°C a 250°C. Ejemplos de tales equipos son las mezcladoras discontinuas internas (frecuentemente denominadas mezcladoras Banbury), molinos de dos cilindros (cuando es posible el calentamiento de los cilindros), extrusoras y similares. El resultado de la funcionalización es un polímero que contiene funcionalidades de maleimida.

El polímero y la azida funcionalizada con maleimida se mezclan preferiblemente en una relación en peso de 0,01-20 phr, más preferiblemente 0,05-10 phr, y lo más preferiblemente 0,1-5 phr. El término "phr" significa partes en peso por cien partes en peso de polímero.

5 Además del polímero y de la azida funcionalizada con maleimida pueden agregarse depuradores de radicales y antioxidantes a la mezcla. Ejemplos de depuradores de radicales son: t-butil hidroquinona (TBHQ), 2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxi (TEMPO) y 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo (OH-TEMPO). Ejemplos de antioxidantes adecuados son fenoles polinucleares estéricamente impedidos (p. ej. Vulkanox® SKF, Vulkanox® DS, Vulkanox BKF, Irganox 1010), antioxidantes amínicos (p. ej. Flectol TMQ), antioxidantes a base de difenildiamina (p. ej. Santonox 6PPD) y fosfitos (p. ej. Weston TNPP).

10 La funcionalización se realiza a una temperatura en el intervalo de 80°C a 250°C, preferiblemente de 90°C a 230°C, más preferiblemente de 100°C a 200°C, y lo más preferiblemente de 110°C a 180°C. La temperatura que se elige depende del tipo de polímero y del tipo de azida. Las sulfonilazidas (azidosulfonatos) típicamente comienzan a descomponerse en restos nitreno reactivos a alrededor de 130°C con un máximo alrededor de 180°C; los azidoformatos comienzan a descomponerse por encima de 110°C con un máximo a 160°C. Los restos nitreno formados reaccionan con el polímero, dando como resultado un injerto de nitreno sobre el polímero.

Un mecanismo adicional en el que las azidas pueden reaccionar con polímeros insaturados es mediante el denominado mecanismo "click" que puede producirse por debajo de la temperatura de descomposición de la azida. En polímeros completamente saturados, no se produce este mecanismo "click".

20 El tiempo de reacción preferido es 1-120 minutos, más preferiblemente 1-60 minutos, y lo más preferiblemente 2-30 minutos.

25 Durante o después de la etapa de funcionalización, el polímero se puede conformar en una forma deseada. Esta conformación puede realizarse en un molde (moldeado por compresión, inyección o transferencia), en un extrusor (cuando las matrices formadoras pueden instalarse en la cabeza del extrusor), o en una calandria (para procesar un polímero fundido en una lámina o película delgada). Asimismo, puede usarse un proceso denominado de termoformado para obtener formas a partir de películas o láminas de poliolefinas.

Posteriormente, el polímero funcionalizado es tratado térmicamente a una temperatura en el intervalo de 150°C-270 °C, preferiblemente 160°C-250°C, y lo más preferiblemente 170°C-220°C. Debido a que ambas etapas del proceso de la presente invención son procesos térmicos con un mecanismo de radicales, las dos etapas pueden realizarse como una; es decir, sin separación entre dos etapas diferentes.

30 Sin embargo, si se desea una separación entre las dos etapas, esto puede hacerse realizando cada etapa a una temperatura diferente, o agregando depuradores de radicales y/o antioxidantes en la etapa a) y/o catalizadores de polimerización aniónica, iniciadores de C-C o peróxidos en la etapa b).

35 Ejemplos de depuradores de radicales y antioxidantes se han dado con anterioridad. Ejemplos de catalizadores de polimerización aniónica son trietildiamina (DABCO), 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina polimérica (Antioxidant TMQ) y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU). El producto Antioxidant TMQ (1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina) puede actuar tanto de depurador de radicales como de catalizador de polimerización aniónica.

Ejemplos de peróxidos adecuados son peróxido de t-butil cumilo, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano, peróxido de dicumilo, di(t-butilperoxiisopropil)benzeno y 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano.

Un iniciador de C-C adecuado es el benzopinacol (1,1,2,2-tetrafenil-1,2-etanodiol).

40 El proceso de la presente invención da lugar a un cambio de reología del polímero. El polímero modificado resultante puede estar completamente reticulado o puede ser de reología modificada. La expresión "modificación de reología" significa que las propiedades reológicas, por ejemplo el índice de flujo en estado fundido del polímero, cambian.

45 Para el polipropileno, una modificación de reología deseada sería una reducción en el índice de flujo en estado fundido por creación de ramificaciones. Se usa el polipropileno ramificado en aplicaciones en las que se requiere una alta resistencia en estado fundido, tal como un proceso de termoformado. Si un polímero funcionalizado se vuelve de reología modificada o reticulado depende ampliamente del tipo de polímero. En general, el polipropileno se ramifica y el copolímero de etileno propileno se reticula.

Aunque el proceso de la presente invención no excluye la presencia de un peróxido, no se requiere tal presencia. Preferiblemente, el proceso de la invención se realiza en ausencia de un peróxido.

50 El proceso de la presente invención tampoco excluye la presencia de un acelerador de vulcanización de azufre, es decir, compuestos convencionalmente usados para acelerar el curado del azufre. Sin embargo, no se requiere tal presencia. Preferiblemente, el proceso de la invención se realiza en ausencia de un acelerador de vulcanización de azufre.

El proceso de la presente invención tampoco requiere del uso de azufre elemental. Sin embargo, se permite adicionar algo de azufre, siempre que no sea más de 0,5 phr, preferiblemente no más de 0,2 phr, incluso más preferiblemente no más de 0,1 phr. Lo más preferiblemente, no hay presencia de azufre elemental durante el proceso.

5 **Ejemplos**

Ejemplo 1

En este Ejemplo se usó un compuesto a base de caucho natural que comprende los ingredientes mencionados en la Tabla 1. Este compuesto de caucho es adecuado para compuestos para bandas de rodadura de neumáticos para camiones.

10 Tabla 1. Compuesto a base de NR

| | |
|--|-----|
| NR SVR-3L | 100 |
| Negro de humo FEF-N550 | 30 |
| Negro de humo HAF-N330 | 20 |
| Aceite en extracto aromático destilado (VivaTec 500) | 8 |
| Antiozonante (Santoflex™ 6PPD) | 2 |
| Antioxidante TMQ | 1 |

15 Se mezclaron 47 gramos del compuesto en un molino de dos cilindros con 0,93 gramo de sulfonilazida (4-(2,5-dioxo-2,5-dihidro-1H-pirrol-1-il) bencensulfonilo azida) de maleimida. Esto equivale a 3,2 phr de azida. Se trató térmicamente la mezcla en una mezcladora tipo Banbury con un volumen interno de 50 ml a una temperatura de 120°C durante 30 minutos para injertar la azida en el caucho NR.

Después de injertar la azida en el caucho natural, se curó el compuesto por tratamiento térmico a 170°C. Durante este tratamiento térmico, las funcionalidades maleimida reaccionan entre sí y forman una red, que reticula el caucho.

20 Como comparación, se mezcló el mismo caucho NR en un molino de dos cilindros con 2,9 phr de peróxido de dicumilo a una temperatura superior a 50°C, suficiente para fundir el peróxido. Se curó el compuesto resultante mediante un tratamiento térmico a 170°C. Durante este tratamiento térmico, el peróxido se descompone en radicales, que reaccionan con la cadena de polímero formando así una red y reticulando el caucho.

25 La Tabla 2 lista las propiedades de los polímeros modificados resultantes. Se lista el tiempo de prevulcanización (ts2: el tiempo requerido para aumentar el par con 0,2 Nm desde el mínimo de la curva) y t50 y t90, es decir, los tiempos necesarios para alcanzar 50 resp. de 90% de la densidad máxima de reticulación final medida en un reómetro. El par delta (ΔS) tal como se lo mide en el reómetro, se usó como una indicación de la densidad de reticulación. Los resultados muestran que el comportamiento de la reticulación de un compuesto de caucho natural modificado con 3,2 phr de azida es similar al modificado con 2,9 phr de peróxido de dicumilo.

Tabla 2

| | 3,2 phr de azida | 2,9 phr de peróxido de dicumilo |
|--|------------------|---------------------------------|
| Reómetro a 170 °C | | |
| ts2 (min) | 1,0 | 1,1 |
| t50 (min) | 0,3 | 0,4 |
| t90 (min) | 8,1 | 7,1 |
| ΔS (Nm) | 0,62 | 0,79 |
| M _L (Nm) | 0,19 | 0,05 |
| M _H (Nm) | 0,81 | 0,84 |
| Propiedades de tracción después del curado a 170°C durante 15 minutos. | | |

| | | |
|--|-----|-----|
| Resistencia a la tracción (N/mm ²) | 19 | 18 |
| Alargamiento de rotura | 444 | 416 |

El nivel de reticulación final, expresado como M_H, es comparable para ambos sistemas de curado. Asimismo, las propiedades mecánicas, expresadas por la resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura, son similares para ambos sistemas de curado.

- 5 Estos resultados indican que el proceso según la presente invención da lugar a un comportamiento satisfactorio de reticulación sin producir compuestos volátiles diferentes de nitrógeno.

Ejemplo 2

- 10 Se mezcló un homopolímero de polipropileno (Moplen HP500N) en una mezcladora Banbury, con sulfonilazida de maleimida a una temperatura de 170°C y reaccionó a esta temperatura durante 20 minutos. Durante esta reacción, se injertó la azida sobre el polipropileno. Después de elevar la temperatura a 200°C y de mezclar a 200°C durante entre 2 y 3 minutos, los grupos maleimida en el polímero comenzaron a reaccionar y a crear ramificaciones y reticulaciones tal como resulta evidente a partir del índice de flujo en estado fundido (MFI) disminuido de la Tabla 3.

Esta tabla muestra el efecto de la cantidad de azida agregada (en phr). Cuanta más azida se usó, menor fue el MFI y mayor el nivel de reticulación.

- 15 Se añadió Irganox® 1010 como estabilizante para el polipropileno y para evitar la polimerización de los grupos maleimida a 170°C. El producto Irganox® 1010 influye en la reacción de reticulación entre los grupos maleimida, lo que puede observarse a partir de la penúltima entrada de la Tabla 3, en donde un aumento en el nivel de Irganox® 1010 llevó a un aumento del MFI, lo que se debió más probablemente a la interferencia con la reticulación de maleimida por depuración de radicales.

- 20 Se observó reticulación midiendo el aumento del par a 200°C en muestras que habían sido mezcladas a 170°C. Estas muestras no mostraron ninguna reticulación a 170°C; comenzaron a reticularse solamente después de exponerse a 200°C en el reómetro. El aumento de par se lista en la Tabla 3.

Tabla 3

| Sulfonilazida de maleimida (phr) | Irganox® 1010 (phr) | MFI (230 °C, 2016 kg) | Aumento de par en reómetro (dNm) |
|----------------------------------|---------------------|-----------------------|----------------------------------|
| 0 | 0,1 | 12,5 | 0 |
| 0,25 | 0,1 | 5,5 | |
| 0,375 | 0,1 | 1,5 | |
| 0,5 | 0,1 | <0,5 | 0,3 |
| 0,5 | 0,5 | 8 | |
| 1 | 0,1 | MFI no mensurable | 0,5 |

25 Ejemplo 3

En este Ejemplo se usó un compuesto a base de SBR que comprende los ingredientes listados en la Tabla 4. Este compuesto de caucho es adecuado para compuestos para bandas de rodadura de neumáticos para camiones.

- 30 Se mezclaron 47 gramos del compuesto en un molino de dos cilindros con 0,93 gramos de sulfonilazida (4-(2,5-dioxo-2,5-dihidro-1H-pirrol-1-il) bencensulfonilazida) de maleimida. Esto equivale a 3,2 phr de azida. Se trató térmicamente la mezcla en una mezcladora tipo Banbury con un volumen interno de 50 ml a una temperatura de 120°C durante 20 minutos para injertar la azida en el caucho SBR.

Después de injertar la azida en el caucho SBR, se curó el compuesto por tratamiento térmico a 170°C o 180°C.

- 35 Los experimentos muestran que el SBR puede reticularse térmicamente después de modificarlo con sulfonilazida de maleimida. La Tabla 4 muestra que después de aumentar la temperatura de 170°C a 180°C, la velocidad de reticulación aumentó al mismo tiempo que la densidad de reticulación (M_H) también mejoró.

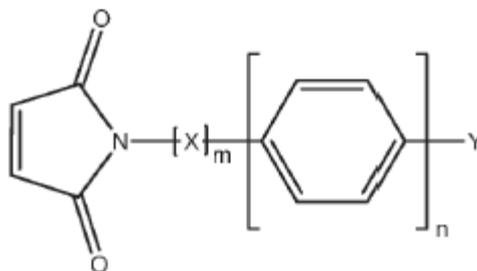
ES 2 660 495 T3

Tabla 4

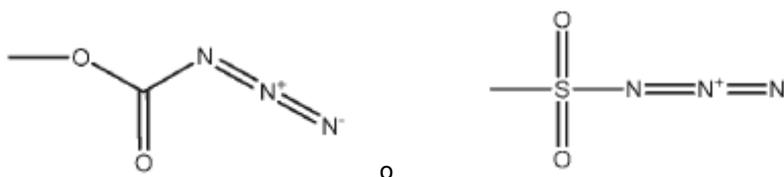
| | | |
|----------------------------|--------|--------|
| | 1 | 2 |
| Buna SB 1500 | 100 | 100 |
| FEF- N550 | 30 | 30 |
| HAF- N330 | 20 | 20 |
| VivaTec 500 | 8 | 8 |
| Santoflex 6PPD | 2 | 2 |
| Antioxidante TMQ | 1 | 1 |
| TBHQ | 0,3 | 0,3 |
| | | |
| Sulfonilazida de maleimida | 3,2 | 3,2 |
| | | |
| Temperatura | 170 °C | 180 °C |
| ts2 (min) | 5 | 2 |
| t50 (min) | 7 | 4 |
| t90 (min) | 23 | 17 |
| M _L (Nm) | 0,29 | 0,27 |
| M _H (Nm) | 0,77 | 0,92 |
| ΔS (Nm) | 0,48 | 0,65 |

REIVINDICACIONES

1. Proceso para modificar un polímero en ausencia de cantidades de azufre elemental mayores que 0,5 phr, que comprende las etapas de:
- 5 a. mezclar dicho polímero con una monoazida funcionalizada con maleimida a una temperatura en el intervalo de 80°C a 250°C para formar un polímero funcionalizado, y
- b. tratar térmicamente el polímero funcionalizado a una temperatura en el intervalo de 150°C a 270°C.
2. Proceso según la reivindicación 1, en donde el polímero es un elastómero.
3. Proceso según la reivindicación 2, en donde el elastómero se selecciona entre el grupo que consiste en caucho natural (NR), caucho de estireno butadieno (SBR), caucho de butadieno (BR), caucho de butilo (IIR), elastómero de copolímero de etileno propileno (EPM), elastómero de terpolímero de etileno propileno dieno (EPDM) y copolímero de etileno vinilacetato (EVA).
- 10 4. Proceso según la reivindicación 1, en donde el polímero es una poliolefina.
5. Proceso según la reivindicación 4, en donde la poliolefina se selecciona entre el grupo que consiste en poliestireno, polietileno, polipropileno y copolímeros de etileno y/o propileno.
- 15 6. Proceso según la reivindicación 1, en donde el polímero es ácido poliláctico.
7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la azida funcionalizada con maleimida tiene la siguiente estructura:



en donde Y es



m es 0 o 1, n es 0 o 1, n+m = 1 o 2 y X es un resto hidrocarburo alifático o aromático, lineal o ramificado con 1-12 átomos de carbono, que contiene opcionalmente heteroátomos.