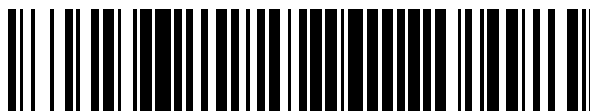


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 721 537**

51 Int. Cl.:

C08K 5/3435 (2006.01)

C08K 5/3462 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2015 PCT/EP2015/080547**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2016 WO16110397**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2015 E 15819814 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 3242911**

54 Título: **Estabilización de poliamidas**

30 Prioridad:

07.01.2015 DE 102015000124

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

01.08.2019

73 Titular/es:

**CLARIANT PLASTICS & COATINGS LTD (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH**

72 Inventor/es:

**KROEHNKE, CHRISTOPH y
ZÄH, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 721 537 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

Estabilización de poliamidas

La presente invención se refiere a un método para potenciar la resistencia al calor, la resistencia a la luz y la resistencia química de las poliamidas. La presente invención también se refiere a una composición de una mezcla maestra estabilizadora y también a poliamidas modificadas obtenibles por dicho método.

Las poliamidas sintéticas se procesan típicamente a temperaturas alrededor de 270°C o superiores, particularmente en procedimientos de hilado. Pueden surgir problemas de resistencia al calor a estas temperaturas, porque las poliamidas se descomponen por el calor. Las deficiencias adicionales de las poliamidas incluyen a menudo su escasa resistencia a la luz, su escasa estabilidad en el procesamiento en estado fundido debido a su susceptibilidad a la oxidación, su escaso envejecimiento térmico y su escasa resistencia a agentes químicos y oxidantes.

Se usan ampliamente en la industria aminas cíclicas impedidas estéricamente como estabilizadores de polímeros. Los materiales de partida de particular interés incluyen ácido isoftálico y derivados aromáticos que se usan para preparar N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-1,3-benzenodicarboxamida u otros derivados de aminas cíclicas impedidas estéricamente. La 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TAD) es un bloque de construcción típico de lo que se conoce como sistemas HALS. La TAD es obtenible de una manera continua a gran escala industrial como se describe en la patente europea EP0776887 B1 por ejemplo.

La patente europea EP 1556350 B1 describe un procedimiento optimizado para preparar N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-1,3-benzenodicarboxamida.

Sin embargo, la fabricación industrial a gran escala de los materiales de partida aromáticos siempre procede a partir de xileno, que es un derivado del petróleo. Debido a que las fuentes de petróleo son finitas, es ventajoso sustituirlas por alternativas "verdes" para este bloque de construcción.

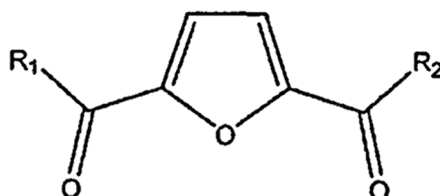
El problema abordado por la presente invención es por lo tanto el de proporcionar un método para potenciar la resistencia al calor, la resistencia a la luz y la resistencia química de las poliamidas que usa aditivos formados a partir de sintones, que son obtenibles al menos en parte de materias primas renovables y producen efectos estabilizantes correspondientes en las poliamidas.

El problema abordado por la presente invención fue además el de proporcionar mezclas maestras de estabilización que comprenden tales aditivos.

El problema abordado por la presente invención fue además el de proporcionar poliamidas estabilizadas de manera correspondiente.

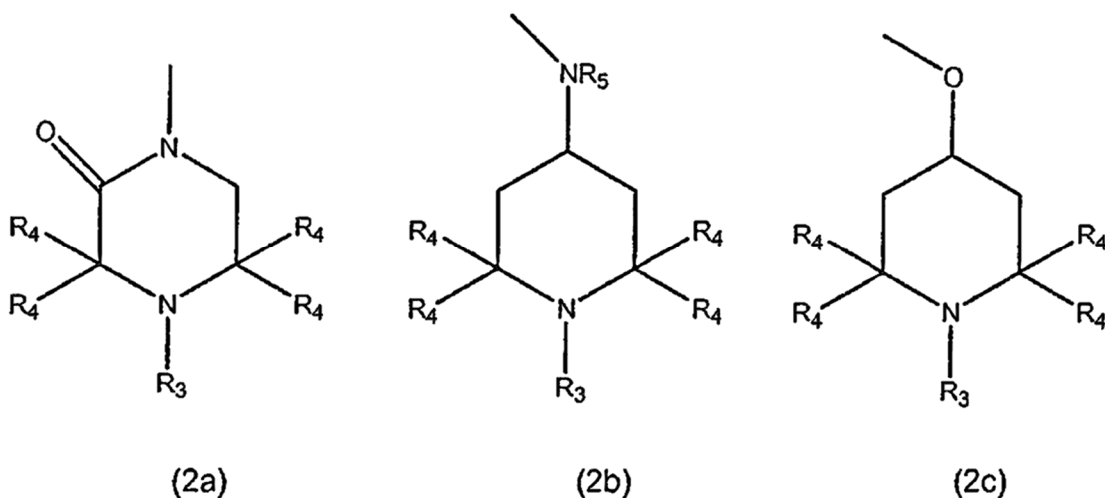
Se encontró que, sorprendentemente, el compuesto de carbonilo aromático divalente ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) es útil como bloque de construcción para compuestos de piperidina impedidos estéricamente, y tiene las propiedades estabilizadoras deseadas en las poliamidas. El FDCA es obtenible a partir de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) por métodos adecuados, por ejemplo como se describe en la solicitud de patente internacional WO 2011/043661 A1 o el documento US-2011/0092720 A1. El 5-HMF es obtenible a partir de materias primas renovables.

La invención proporciona por consiguiente un método para la estabilización de poliamidas, que comprende mezclar las poliamidas antes de o durante el procesamiento con una cantidad eficaz de uno o más compuestos de fórmula (1)



(1)

donde cada uno de los restos R_1 y R_2 se ajustan a la fórmula (2a), (2b) o (2c)



donde

R_3 es H, alquilo C_1-C_5 o alcoxi C_1-C_{10} ,

5 R_4 es H, alquilo C_1-C_4 o cicloalquilo C_6 , y

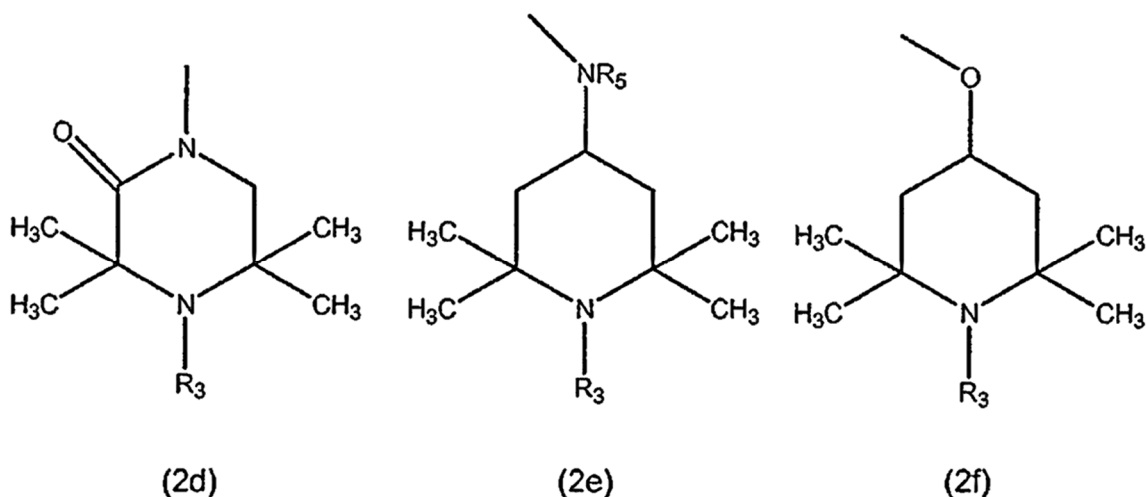
R_5 es H o alquilo C_1-C_4 .

R_3 es preferiblemente H o alquilo C_1-C_2 , en particular H.

R_4 es preferiblemente alquilo C_1-C_2 , en particular metilo.

R_5 es preferiblemente H o metilo, en particular H.

10 De particular interés son compuestos de fórmula (1) donde R_1 y R_2 son iguales o diferentes y son cada uno un resto de fórmula (2d), (2e) o (2f)



donde cada uno de R_3 y R_5 son como se definieron anteriormente.

15 De muy particular interés son compuestos de fórmula (1) donde R_1 y R_2 son iguales o diferentes y son cada uno un resto de fórmula (2e) o (2f), por ejemplo los compuestos N,N' -bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-2,5-furandicarboxamida y 2,5-furandicarboxilato de N,N' -bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo). Los compuestos de fórmula (1) son obtenibles por condensación de dicloruro de 2,5-furandicarbonilo o ésteres 2,5-furandicarboxílicos con dos equivalentes de amina cíclica impedida estéricamente de la fórmula $H-R_1$ y/o $H-R_2$, como se describe en la solicitud aún no publicada PCT/EP2014/002034.

- 5 La adición de una cantidad eficaz del aditivo descrito anteriormente a poliamidas, en particular poliamidas sintéticas, potencia la resistencia al calor, la resistencia a la luz y la resistencia química en las poliamidas sin afectar a otras propiedades físicas deseadas de la poliamida, por ejemplo la viscosidad relativa y el grado de polimerización. La poliamida así aditivada presenta además una baja tendencia a amarillearse, y tiene una extensibilidad y tenacidad más altas.
- 10 El aditivo de fórmula (1) se añade ventajosamente a la poliamida en una cantidad de 0,05 a 10,0% en peso, preferiblemente de 0,1 a 5,0% en peso, más preferiblemente de 0,2 a 2,5% en peso, en particular de 0,25 a 1,0% en peso, en base al peso global (100% en peso) de la poliamida estabilizada.
- 15 La poliamida que se va a estabilizar puede ser una homopoliamida, una copoliamida, una mezcla de poliamidas o una mezcla entre una poliamida y uno o más de otros polímeros. Se da preferencia a homopoliamidas y/o copoliamidas obtenibles a partir de ácido omega-aminohexanoico, ácido omega-aminoheptanoico, ácido omega-aminooctanoico, ácido omega-aminopelargónico, ácido omega-aminodecanoico, ácido omega-aminoundecanoico, ácido omega-aminoláurico, caprolactama, lactama-7, lactama-8, lactama-9, lactama-10, lactama-11 y/o lauro lactama.
- 20 Las poliamidas que se van a estabilizar también son obtenibles a partir de diaminas del grupo dimetilendiamina, trimetilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, poliéterdiamina, y también mezclas de las mismas, y ácidos dicarboxílicos del grupo ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido nonanodicarboxílico, ácido decanodicarboxílico, ácido undecanodicarboxílico, ácido dodecanodicarboxílico, ácidos carboxílicos grasos dimerizados y también mezclas de los mismos.
- 25 La presente invención proporciona además una mezcla maestra estabilizadora que comprende de 5 a 95%, preferiblemente de 10 a 90% en peso, más preferiblemente de 20 a 80% en peso, en particular de 30 a 70% en peso de uno o más compuestos de fórmula (1) y de 95 a 5% en peso, preferiblemente de 90 a 10% en peso, más preferiblemente de 80 a 20% en peso, en particular de 70 a 30% en peso de un polímero termoplástico de soporte. El polímero termoplástico de soporte es idéntico a o al menos compatible con la poliamida a ser estabilizada, y preferiblemente es una poliamida. La mezcla maestra estabilizada es obtenible mezclando los constituyentes individuales, preferiblemente en forma de polvo o gránulo, y opcionalmente fundiéndolos juntos y una granulación posterior.
- 30 Las poliamidas estabilizadas son obtenibles, por ejemplo, mezclando el aditivo de fórmula (1) o la mezcla maestra estabilizadora descrita anteriormente con la poliamida en un contenedor adecuado, por ejemplo en un extrusor o amasador, antes de o durante la fusión o el hilado, o antes de o durante el procedimiento de policondensación de la poliamida en sí, con o sin un procedimiento de granulación, hilado o conformación posterior. Los procedimientos de conformación incluyen, por ejemplo, procedimientos de extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado, calandrado, en particular extrusión de películas sopladas, extrusión de tuberías/perfiles.
- 35 La presente invención proporciona además una poliamida estabilizada que comprende al menos un compuesto de fórmula (1), ventajosamente en una cantidad de 0,05 a 10,0% en peso, preferiblemente de 0,1 a 5,0% en peso, más preferiblemente de 0,2 a 2,5% en peso, en particular de 0,25 a 1,0% en peso, en base al peso global (100% en peso) de la poliamida estabilizada.
- 40 La poliamida estabilizada puede ser un polvo, un gránulo, una fibra o cualquier artículo de forma deseada, por ejemplo una película/lámina autosoportable, un recipiente, un artículo moldeado por inyección, una tubería o un perfil.
- 40 La poliamida estabilizada de la presente invención puede comprender adicionalmente agentes estabilizantes habituales adicionales, por ejemplo antioxidantes, estabilizadores frente a la luz, en particular compuestos HALS y absorbentes de UV.

Ejemplos de síntesis

Ejemplo de síntesis 1: N,N'-Bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-2,5-furandicarboxamida

- 45 Se disuelven 10 ml (57,1 mmol, 2,2 eq) de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina en 40 ml de N-metilpirrolidona a temperatura ambiente, y se enfría la disolución hasta 0°C. Se añaden 5,0 g (25,9 mmol) de dicloruro de 2,5-furandicarbonilo en porciones múltiples. La reacción exotérmica da como resultado la formación de un precipitado de color claro finamente dividido en la mezcla de reacción, que se agita durante una hora a 25°C y durante 4 horas adicionales a 100°C. Después de enfriar, la mezcla se vierte en ciclohexano, y el producto precipitado se retira por filtración, se lava repetidamente con ciclohexano y se seca.
- 50

Rendimiento: 12,9 g de sal dihidrocloruro de bispiperidinio.

- 55 La base libre (bispiperidina) se prepara disolviendo 6,7 g de sal dihidrocloruro de bispiperidinio en agua destilada caliente y ajustando la disolución a pH 11,5 con una disolución acuosa de amoníaco al 25%. El precipitado incoloro formado se retira por filtración y se lava con agua. Rendimiento después del secado: 4,9 g (11,3 mmol, 84% del teórico) como un material sólido incoloro, cristalino, inodoro, punto de fusión 240°C.

Ejemplo de síntesis 2: Furandicarboxilato de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo)

5 En un matraz de vidrio dotado de cabeza de destilación, 10,1 g (37,6 mmol) de 2,5-furandicarboxilato de dibutilo, 15,1 g (95,6 mmol, 2,5 eq) de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina y 300 µl de titanato de tetrabutilo se calientan hasta 150°C bajo agitación y una corriente lenta de nitrógeno para formar un fundido transparente. Empieza a separarse por destilación butanol después de poco tiempo. Se eleva la temperatura hasta 180°C en el curso de 4 horas. Después de enfriar, el fundido frío se recoge con tolueno y el compuesto de titanio incluido se precipita hidrolíticamente. Finalmente, el disolvente se retira por destilación a vacío. El producto bruto se purifica por cromatografía.

Ejemplo de síntesis 3:

10 Se disuelven 5 g (27,2 mmol) de 2,5-furandicarboxilato de dimetilo en 50 ml de xileno bajo agitación y se añaden 9,3 g (59,8 mmol, 2,2 eq) de 3,3,5,5-tetrametil-2-piperazinona. Se calienta la mezcla hasta 60°C y se añaden 2,5 ml de una disolución de metóxido de sodio en metanol al 30% en peso. Se calienta la mezcla hasta 110-120°C durante 5 horas, y se retira por destilación el metanol. Una evaporación a sequedad a vacío deja un polvo amarillento que se tritura con acetato de etilo, se filtra y se seca.

Ejemplos de utilización:

15 "S-EED":

N,N'-Bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-1,3-bencenodicarboxamida (comparativo);

"S-EED verde":

Aditivo de la invención del ejemplo de síntesis 1.

A) Preparación de muestras de ensayo:

20 Se usó nylon-6 ("Ultramid® B27 E 01"; de BASF) como sustrato de ensayo. Antes de usarse para preparar los especímenes de ensayo, la poliamida se desmenuzó con un sistema de molienda (de Pallmann) a velocidad máxima del sistema de molienda. Los aditivos se mezclaron con el polvo de poliamida en forma de polvo o en la forma de una mezcla maestra estabilizadora pulverulenta (60% en peso en nylon-6) usando un mezclador Kenwood a baja velocidad de rotación durante 5 minutos. Los tamaños de los lotes fueron 0,8-1,5 kg. Los aditivos se mezclaron en una cantidad tal como para establecer las concentraciones finales reportadas en lo sucesivo en la poliamida estabilizada.

Cada una de las formulaciones globales pulverulentas se secaron durante 12 horas en una estufa evacuable (de Binder) a 80°C en condiciones controladas hasta niveles de humedad de <0,1 por ciento en peso. Después de enfriar, se introdujo nitrógeno antes de usar las muestras para la composición, para la producción de placas moldeadas por inyección (véase más adelante) y también para la producción de fibras de nylon-6 (véase más adelante).

30 Se llevó a cabo una preextrusión doble (primera y segunda parte) en un extrusor de husillo simple Collin (30 x 25D; diámetro del husillo 30 mm, transporte de elementos de dos husillos, un aliviador de presión; L/D=5; diámetro de la ranura de salida 3 mm; velocidad rotatoria del husillo 65/min, medida continua del par) equipado con un baño de agua.

Primera parte	Temperaturas del cañón					
	Zona de alimentación ----->					Salida
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6
	224°C	236°C	236°C	240°C	240°C	240°C

Segunda parte	Temperaturas del cañón					
	Zona de alimentación ----->					Salida
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6
	233°C	241°C	245°C	260°C	260°C	260°C

La granulación se ejecutó a velocidad máxima.

35 La preextrusión se usó para investigar la influencia de los aditivos sobre las formulaciones individuales y sobre el rendimiento midiendo el par.

B) Determinación del par en la extrusión:

Se reveló que el nylon-6 no estabilizado condujo a fluctuaciones indeseables en la presión en la boquilla de salida. Estas fluctuaciones fueron eliminadas virtualmente por completo al añadir los aditivos de la invención. Con respecto al par a T=260°, la formulación que comprendía un compuesto de la invención tuvo valores más altos y más constantes, como es evidente a partir de la Figura.

5

C) Determinación del rendimiento en la extrusión:

Las ventajas de usar las formulaciones que comprendían el compuesto de la invención también fueron evidentes en relación al rendimiento. Como muestra la tabla 1 a continuación, esto se cumple no solo a temperaturas de extrusión de 240°C sino también a 260°C:

10 Tabla 1:

Formulación	Temperatura de extrusión [°C]	Rendimiento [g/10 min]
Virgen	240	936
0,3% S-EED	240	970
0,3% S-EED Verde	240	978
Virgen	260	333 (bloqueado temporalmente)
0,3% S-EED	260	1.000
0,3% S-EED Verde	260	1.009

D) Ensayos de exposición a la intemperie y a la luz

La decoloración de muestras de ensayo después de una exposición a la intemperie (ensayo a largo plazo) es un criterio de ensayo para la degradación inducida por la luz de las poliamidas. La estabilidad a largo plazo a la degradación inducida por la luz puede investigarse por medio de un ensayo normalizado, acelerado, en un medidor del clima (WOM). Para este fin, se preparan muestras de ensayo con una geometría definida y después se someten a los ensayos de exposición a la intemperie.

15

Producción de placas de ensayo por moldeo por inyección

Se incorporaron en nylon-6 diversos aditivos (véase su composición en la tabla 2) como se describió anteriormente, y se procesaron en una máquina de moldeo por inyección Allrounder 320K (de Arburg) hasta placas moldeadas por inyección (1 mm de espesor).

20

Los parámetros individuales de la máquina fueron como sigue:

- temperaturas de inyección: zona de entrada 270°C, zonas 2 - 4: 280°C; zona de salida 295°C
- 25 – volumen de medida 21,5 cm³
- velocidad de inyección 3,5 cm³/s
- presión de inyección 200 MPa (2.000 bar)
- 30 – fases de mantenimiento: 0,5 s cada una; presión de mantenimiento 1: 220 MPa (2.200 bar), presión de mantenimiento 2: 2,5 MPa (25 bar)
- temperatura del molde de compresión: 80°C
- 35 – tiempo de enfriamiento: 30 s

Realización de los ensayos de exposición a la intemperie

Los ensayos de exposición a la intemperie se llevaron a cabo de acuerdo con DIN 53 387-A. El criterio de ensayo usado fue el desarrollo de color ("Índice de Amarillez" = YI). Los resultados se resumen a continuación en la tabla 2:

5 Tabla 2: Estabilización de nylon-6 frente a la degradación inducida por la luz en el medidor del clima (WOM) según DIN 53 387-A (7.000 h de exposición a la intemperie)

Formulación estabilizadora [% en peso]	Índice de amarillez [YI]
ninguna	fractura quebradiza después de 2.000 h
0,30% Hostavin N20, 0,50% Hostavin ARO 8	5,3
0,30% Nylostab S-EED, 0,50% Hostavin ARO 8	4,0
0,30% "S-EED Verde", 0,50% Hostavin ARO 8	3,7

Hostavin® N20:

2,2,4,4-Tetrametil-7-oxa-3,20-diazadispiro-(5.1.11.2)-henoicosan-21-ona

Hostavin® ARO 8:

10 2-Hidroxi-4-n-octiloxibenzofenona

El compuesto "S-EED" análogo al furano de la invención ("S-EED Verde") del ejemplo de síntesis 1 conduce a menos amarilleamiento del espécimen de muestra después de la exposición a la intemperie que las formulaciones comparativas.

Producción, acabado y exposición de fibras de nylon-6

15 Las muestras de nylon-6 usadas para la producción de fibras contenían 0,30% en peso de Nylostab S-EED (comparativo) o 0,30% en peso de cada uno de los compuestos de la invención de los ejemplos de síntesis 1 a 3. Las fibras se produjeron en un extrusor de doble husillo con una hilera acoplada a una temperatura de 290°C. La presión en la boquilla de la hilera fue 10 +/- 0,3 MPa (100 +/- 3 bar). Después de emerger de la boquilla de la hilera, las fibras se sometieron a una corriente de aire a una temperatura de 19 +/- 2 °C, una humedad relativa de 85% y un caudal de 0,2 +/- 0,02 m/s. Los manojos de fibras se transportaron finalmente a un baño de agua que contenía un acabado de hilado de tipo Fasavin® 2733 en una concentración de 15%. Después de secar, las fibras se enrollaron sobre soportes con un aparato enrollador a velocidad creciente (4.200 - 4.800 - 5.400 m/min) y los paquetes enrollados se transfirieron a un instrumento de exposición al clima ("Medidor del clima" = WOM) y se expusieron en el mismo durante 4.000 horas. Tras completarse el tiempo de exposición a la intemperie, las fibras se desenrollaron individualmente. Su tenacidad se determinó mediante un método según DIN 53455. Los resultados se reportan en la tabla 3.

20

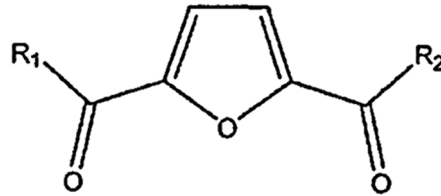
25

Tabla 3: Exposición de las fibras de nylon-6 en el instrumento de exposición a la intemperie (Medidor del clima = WOM) (4.000 h de exposición a la intemperie)

Formulación estabilizadora [% en peso]	Tenacidad [cN/tex]
0,30% Nylostab S-EED	38
0,30% "S-EED Verde"	43
0,30% del ejemplo de síntesis 2	41
0,30% del ejemplo de síntesis 3	40

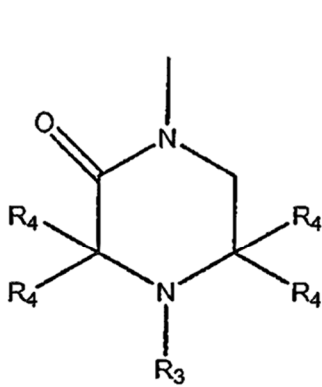
REIVINDICACIONES

1. Un método para la estabilización de poliamidas, que comprende mezclar las poliamidas antes de o durante el procesamiento con una cantidad eficaz de uno o más compuestos de fórmula (1)

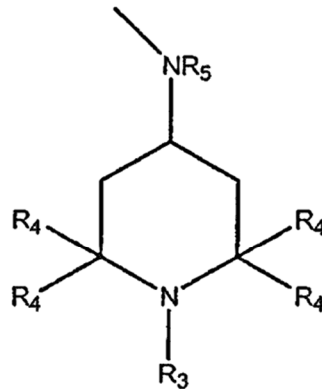


(1)

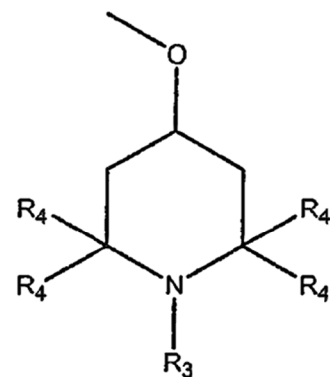
5 en donde los restos R₁ y R₂ se ajustan a la fórmula (2a), (2b) o (2c)



(2a)



(2b)



(2c)

donde

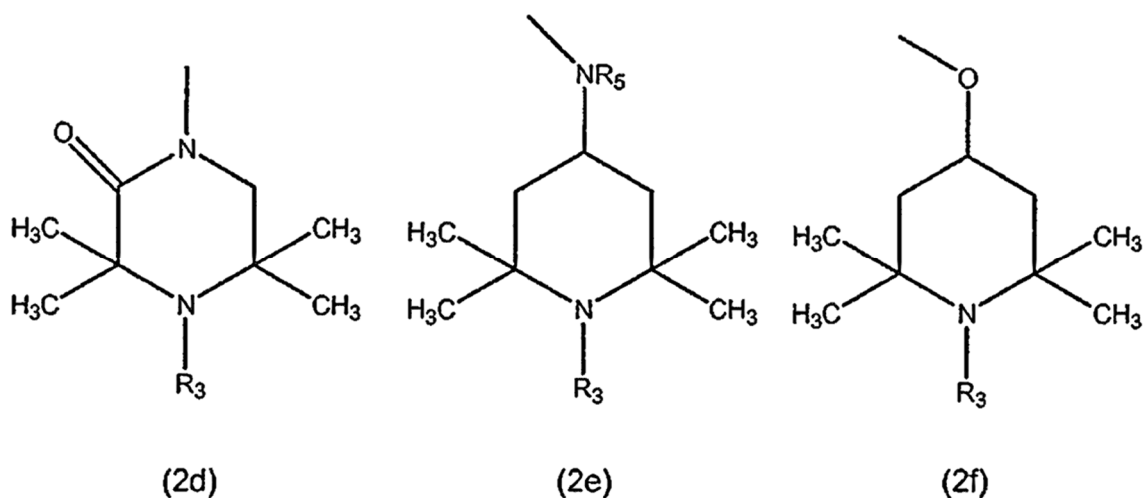
R₃ es H, alquilo C₁-C₅ o alcoxi C₁-C₁₀,

R₄ es H, alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₆, y

10 R₅ es H o alquilo C₁-C₄.

2. El método según la reivindicación 1, en donde dicha estabilización consiste en resistencia al calor, resistencia a la luz y/o resistencia química.

3. El método según una o más de las reivindicaciones 1 a 2, en donde R₁ y R₂ son iguales o diferentes y son cada uno un resto de fórmula (2d), (2e) o (2f)



donde

R₃ es H o alquilo C₁-C₂, y

R₅ es H o metilo.

- 5 4. El método según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el compuesto de fórmula (1) se añade a la poliamida en una cantidad de 0,05 a 10,0% en peso, en base al peso global (100% en peso) de la poliamida estabilizada.
- 5 5. El método según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el compuesto de fórmula (1) se añade a la poliamida en una cantidad de 0,25 a 1,0% en peso, en base al peso global (100% en peso) de la poliamida estabilizada.
- 10 6. El método según una o más de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la poliamida es una homopoliamida, una copoliamida, una mezcla de poliamidas o una mezcla entre una poliamida y uno o más de otros polímeros.
- 7 7. El método según una o más de las reivindicaciones 1 a 6, en donde los compuestos de fórmula (1) se mezclan con la poliamida en un extrusor o amasador, antes de o durante la fusión o el hilado, o antes de o durante el procedimiento de policondensación de la poliamida en sí, con o sin un procedimiento de granulación, hilado o conformación posterior.
- 15 8. El método según una o más de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el al menos un compuesto de fórmula (1) se mezcla con la poliamida en la forma de una mezcla maestra.
- 9 9. Una mezcla maestra estabilizadora que comprende de 5 a 95% en peso de uno o más compuestos de fórmula (1) como se recita en una o más de las reivindicaciones 1 a 3 y de 95 a 5% en peso de un polímero termoplástico de soporte.
- 20 10. La mezcla maestra estabilizadora según la reivindicación 9, en donde el polímero termoplástico de soporte es una poliamida.
11. Una poliamida estabilizada que comprende al menos un compuesto de fórmula (1) como se recita en una o más de las reivindicaciones 1 a 3.

Figura

