

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 738 000**

51 Int. Cl.:

C07D 211/58 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/3435 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.05.2016 PCT/EP2016/062301**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.01.2017 WO17005413**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2016 E 16727163 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019 EP 3317251**

54 Título: **Aditivo para polímeros y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:

03.07.2015 DE 102015212508

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

17.01.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SAHL, MIKE;
ZEISSBERGER, EDUARD;
ZÄH, MATTHIAS;
SCHACKER, OTTMAR y
STEFFANUT, PASCAL**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 738 000 T3

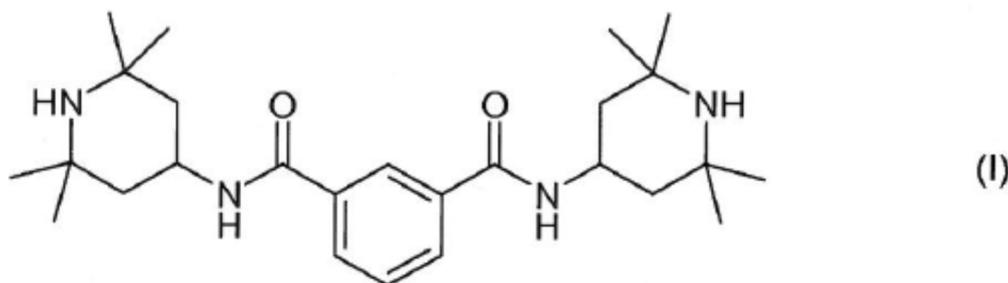
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Aditivo para polímeros y procedimiento para su preparación

La presente invención se refiere a la preparación del aditivo para polímeros de la fórmula (I) en una morfología cristalina hasta ahora desconocida para el aditivo para polímeros de la fórmula (I), así como a su proceso de preparación.

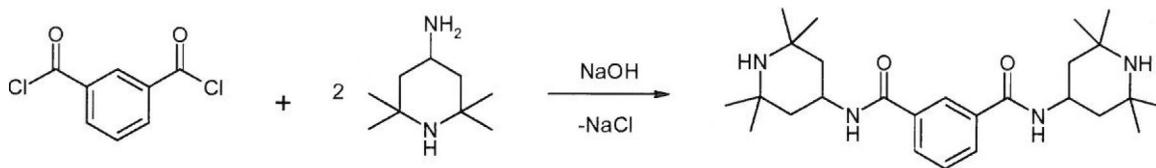
5 El aditivo para polímeros de la fórmula (I):



se describió por primera vez en el documento WO 97/43335 y se emplea desde entonces, especialmente en poliamidas, como estabilizador eficaz frente al efecto perjudicial del calor y la luz. Normalmente, la preparación de este compuesto se realiza en las condiciones de Schotten-Baumann según la ecuación química (1) conforme al documento

10 WO 2004/016591:

Ecuación química (1):



En ello se usan como disolventes mezclas de agua e isopropanol.

15 La estructura cristalina del aditivo para polímeros de la fórmula (I) preparado según la ecuación química (1) se caracteriza en el difractograma de rayos X por seis picos de alta intensidad para ángulos 2θ de 5,7, 14,9, 15,2, 17,8, 22,7 y 23,7; cuatro picos de intensidad media para ángulos 2θ de 16,9, 20,2, 21,8 y 26,8; y otros picos de baja intensidad para ángulos 2θ de 9,3, 10,5, 11,3, 12,9, 14,1, 16,5, 19,7, 24,9, 28,5, 30,7, 31,5, 32,0, 33,0, 34,0, 35,9, 37,6, 39,5, 40,6, 41,4, 43,1, 45,3, 47,2, 48,1 y 59,0. Esta fase cristalina conocida se denomina en lo que sigue fase α .

20 La fase α es difícil de manipular a escala técnica, ya que el producto pulverulento aislado en la síntesis desprende polvo, es poco fluido y presenta una baja densidad aparente, lo que hace necesaria una costosa compactación.

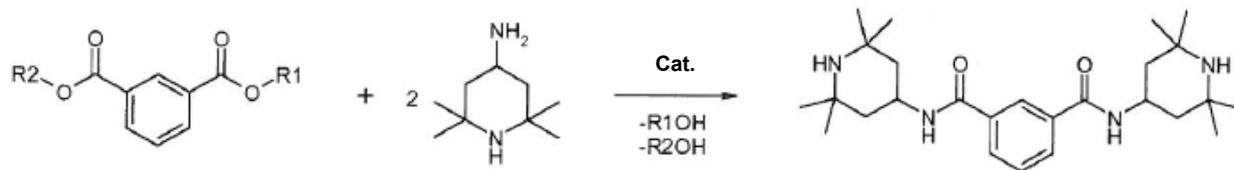
Compendio de la invención

Un objetivo de la presente invención fue hacer disponible un procedimiento practicable, mediante el cual fuera posible preparar el aditivo para polímeros de la fórmula (I) con propiedades físicas mejoradas con respecto al estado de la técnica.

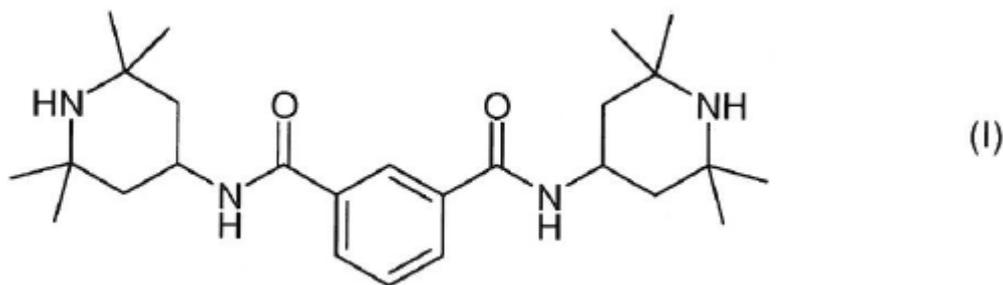
25 Otro objetivo de la invención fue hacer disponible un procedimiento para la preparación del aditivo para polímeros de la fórmula (I), que se caracterizara por evitar el empleo de cloruros de ácido tóxicos y corrosivos, la generación de sales de halógenos, que hacen necesaria una separación y una eliminación costosas, así como una refrigeración asimismo costosa. Además, el procedimiento debe garantizar un desarrollo de la reacción seguro y reproducible.

30 Sorprendentemente, se encontró que este objetivo podía conseguirse mediante un procedimiento basado en una amidación de diésteres del ácido isoftálico con 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, que se realiza con el uso de un catalizador del grupo de los alcoholatos metálicos (ecuación química (2)).

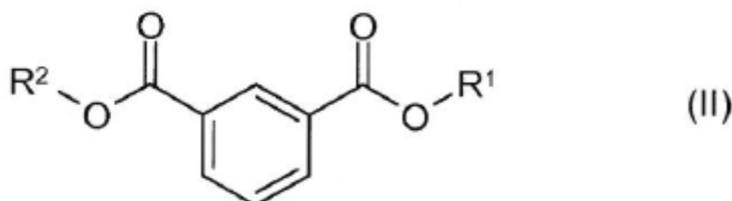
Ecuación química (2):



Es objeto de la invención un procedimiento para la preparación del compuesto de la fórmula (I),



mediante la reacción de al menos un diéster de ácido isoftálico de la fórmula (II)



5

en donde R¹ y R² son iguales o distintos y representan un resto alifático,

con dos equivalentes de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, en presencia de al menos un catalizador del grupo de los alcoholatos metálicos, a una temperatura de reacción de entre 50 y 150 °C.

10

En una forma preferida, R¹ y R² representan, respectivamente, un resto alifático que tiene de 1 a 20, preferentemente de 1 a 6, con preferencia especial de 1 a 4 átomos de C. El resto alifático puede ser lineal, ramificado o cíclico. Puede ser saturado o insaturado y preferentemente es saturado. Los restos alifáticos adecuados son, por ejemplo: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, n-pentilo, isopentilo, *sec*-pentilo, neopentilo, 1,2-dimetilpropilo, isoamilo, n-hexilo, *sec*-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclónonilo y ciclodecilo. Se prefieren especialmente los restos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo y n-butilo.

15

Se prefieren especialmente los diésteres del ácido isoftálico en los que los restos R¹ y R² significan, respectivamente, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o n-butilo.

Los catalizadores en el sentido de la presente invención son alcoholatos de las fórmulas generales (VI) y/o (VII)



20



en donde los restos

R¹⁴ y R¹⁵ son respectivamente iguales o distintos;

25

R¹³, R¹⁴ y R¹⁵ representan restos alifáticos con 1 a 20 átomos de C, respectivamente, como p. ej., metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, n-pentilo, isopentilo, *sec*-pentilo, neopentilo, 1,2-dimetilpropilo, isoamilo, n-hexilo, *sec*-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, o restos cicloalquilo C₃-C₁₂, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclónonilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo. Se prefieren metilo, etilo y *terc*-butilo.

X representa metales alcalinos como, p. ej., litio, sodio, potasio, rubidio y cesio. Se prefieren litio, sodio y potasio.

Y representa metales alcalinotérreos como, p. ej., berilio, magnesio, calcio, estroncio y bario. Se prefieren magnesio y calcio.

5 Los catalizadores preferidos son, por ejemplo, metanolato de Na, metanolato de K, metanolato de Li, etanolato de Na, etanolato de K, etanolato de Li, n-propanolato de Na, n-propanolato de K, isopropanolato de Na, isopropanolato de K, butilato de Na, butilato de K, isobutilato de Na, isobutilato de K, sec-butilato de Na, sec-butilato de K, *terc*-amilato de Na, amilato de Na, amilato de K y *ter*-butilato de K.

Convenientemente, el catalizador se añade a la mezcla de reacción en cantidades del 1 al 20 % molar, preferentemente del 2 al 15 % molar, especialmente del 3 al 12 % molar, con respecto al diéster del ácido isoftálico.

10 Además, para evitar pérdidas de rendimiento y de pureza, es conveniente que, al añadirlo a la mezcla de reacción, el catalizador esté totalmente disuelto en un alcohol, por ejemplo, en el alcohol a partir del que se ha preparado, preferentemente en una cantidad de alcohol de 1 a 4 veces la masa del catalizador.

15 En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención (variante a del procedimiento), la reacción se realiza sin disolventes y en un aparato de reacción del grupo de los mezcladores, amasadores o extrusores. En estos aparatos de reacción pueden mezclarse mezclas líquidas y sólidas a partir de sustancias líquidas y sólidas mediante el uso de fuerzas de cizallamiento.

20 En el sentido de la presente invención, por procedimiento sin disolventes se entiende un procedimiento que no contiene o que solo contiene tan poca cantidad de disolventes orgánicos, p. ej., alcoholes, hidrocarburos alifáticos o aromáticos, que, a las temperaturas de reacción dadas, el producto de reacción no se disuelve y precipita directamente de la mezcla de reacción como sustancia sólida.

25 En la variante a) del procedimiento, es conveniente que el diéster del ácido isoftálico se mezcle con aproximadamente dos equivalentes de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina en el aparato de reacción, es decir, que ni el diéster del ácido isoftálico ni la amina se empleen en exceso. La cantidad de alcohol incorporada a la mezcla de reacción a través del catalizador es tan pequeña, con respecto a la masa de los reactantes, que la reacción según la invención puede calificarse como sin disolventes. En general, el alcohol incorporado a través del catalizador junto con el alcohol generado en la reacción se eliminan de la mezcla de reacción, p. ej., por destilación.

El producto de reacción de la fórmula (I) deseado es sólido (punto de fusión, aproximadamente 272 °C) a la temperatura de reacción según la invención y precipita como sustancia sólida sin haber pasado previamente por una fase de masa fundida.

30 Como aparato de reacción, se usa convenientemente un dispositivo con el que pueden mezclarse mezclas líquidas y sólidas a partir de sustancias líquidas y sólidas mediante el uso de fuerzas de cizallamiento. Los movimientos de la masa de reacción se producen en una carcasa estática mediante dispositivos mecánicos internos agitadores o mezcladores. También es posible el giro de la carcasa y accesorios mecánicos estáticos, pero no se prefiere. La adición de medios de molienda como bolas de acero o de distintas cerámicas es posible, pero no necesaria. El aparato de reacción puede hacerse funcionar por lotes o de manera continua.

35 El aparato de reacción en la variante a) del procedimiento es convenientemente un amasador o un mezclador que está equipado preferentemente con paletas sigmoideas, paletas masticadoras, rejas de arado, paletas Becker o palas de proyección. Alternativamente, el aparato de reacción puede ser también un extrusor, p. ej., un amasador helicoidal de uno o dos husillos.

40 Los posibles aparatos son, entre otros:

- mezcladores planetarios, que están equipados con herramientas mezcladoras como, p. ej., barras cruzadas, un mecanismo mezclador de aletas, un mecanismo mezclador en espiral o un mecanismo agitador de paletas dentadas,

- amasadores de paletas que trabajan horizontal o verticalmente y están equipados con herramientas mezcladoras como, p. ej., paletas sigmoideas, paletas masticadoras, rejas de arado, paletas Becker o palas de proyección,

45 - amasadores helicoidales de un husillo,

- amasadores helicoidales de dos husillos, equipados con bandas helicoidales que funcionan en sentido contrario o en el mismo sentido,

- mezcladores de cinta helicoidal, equipados con una cinta helicoidal doble,

- mezcladores cónicos diseñados con una o dos espirales,

50 - mezcladores de volteo,

- mezcladores de caída libre, en donde las paredes del tambor están equipadas opcionalmente con herramientas mezcladoras como, p. ej., espirales, palas o paletas,

5 - mezcladores de circulación forzada que trabajan horizontal o verticalmente y que están equipados con herramientas mezcladoras como, p. ej., paletas sigmoideas, paletas masticadoras, rejas de arado, paletas Becker o palas de proyección, en combinación con un rotor de corte,

preferentemente, amasadores de paletas que trabajan horizontalmente y están equipados con herramientas mezcladoras o combinaciones de herramientas mezcladoras como, p. ej., paletas sigmoideas, paletas masticadoras, rejas de arado, paletas Becker o palas de proyección,

10 preferentemente además, amasadores helicoidales de dos husillos con bandas helicoidales que funcionan en sentido contrario,

preferentemente además, mezcladores de circulación forzada que trabajan horizontalmente y que están equipados con herramientas mezcladoras o combinaciones de herramientas mezcladoras como, p. ej., paletas sigmoideas, paletas masticadoras, rejas de arado, paletas Becker o palas de proyección, en combinación con un rotor de corte instalado en el tambor;

15 - con preferencia especial mezcladores de circulación forzada que trabajan horizontalmente con un número de Froude de entre 0,1 y 6, preferentemente entre 0,25 y 5, con preferencia especial entre 0,4 y 4 y que están equipados con herramientas mezcladoras o combinaciones de herramientas mezcladoras como, p. ej., paletas sigmoideas, paletas masticadoras, rejas de arado, paletas Becker o palas de proyección, en combinación con un rotor de corte instalado en el tambor.

20 El estado de movimiento, especialmente de las mezclas de sustancias sólidas en mezcladores de circulación forzada horizontales, puede caracterizarse por el número de Froude, que es adimensional. En ello, se cumple:

$$Fr = v^2/r \cdot g$$

con

v = velocidad circunferencial de los elementos mezcladores

25 r = radio del tambor mezclador

g = aceleración de la tierra.

En una forma de realización especial de la variante a) del procedimiento, se mezclan entre sí un equivalente de diéster del ácido isoftálico y dos equivalentes de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina a una temperatura de entre 40 y 150 °C, preferentemente de 45 a 120 °C, especialmente de 50 a 110 °C, convenientemente bajo un gas protector, para dar 30 una mezcla homogénea (monofásica) sin disolventes y preferentemente en un mezclador de circulación forzada que trabaja horizontalmente y que presenta un número de Froude de entre 0,1 y 6, preferentemente entre 0,25 y 5, con preferencia especial entre 0,4 y 4 y que está equipado con herramientas mezcladoras o combinaciones de herramientas mezcladoras como, p. ej., paletas sigmoideas, paletas masticadoras, rejas de arado, paletas Becker o palas de proyección, opcionalmente en combinación con un rotor de corte instalado en el tambor. Como gas protector se prefieren especialmente nitrógeno y argón. Después de la generación de la mezcla homogénea, la temperatura de 35 reacción se regula a la temperatura prevista, que es de entre 50 y 150 °C, preferentemente de 80 a 120 °C y especialmente de 90 a 110 °C. A continuación, se añade el catalizador a la mezcla de reacción homogénea en cantidades del 1 al 20 % molar, preferentemente del 2 al 15 % molar, especialmente del 3 al 12 % molar, con respecto al diéster del ácido isoftálico. Después de la adición del catalizador, la mezcla de reacción se mezcla convenientemente 40 durante un periodo de 10 a 400 minutos, preferentemente de 30 a 300 minutos, especialmente de 45 a 120 minutos, mediante los dispositivos agitadores y mezcladores del aparato de reacción y el alcohol generado se elimina de la mezcla de reacción, preferentemente por destilación, a una presión de 0,1 a 1.013 hPa (mbar), preferentemente de 0,2 a 500 hPa (mbar) y especialmente de 0,3 a 250 hPa (mbar). Después de airear el aparato de reacción, preferentemente con el gas protector, la mezcla de reacción se enfría a la temperatura ambiente. El aditivo para 45 polímeros de la fórmula (I) precipita así como sustancia sólida con gran pureza y alto rendimiento.

En otra forma de realización del procedimiento según la invención (variante b del procedimiento), el diéster del ácido isoftálico se disuelve en un exceso de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina. En este caso, la relación molar entre el diéster del ácido isoftálico y 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina es de desde 1 a 3,9 mol hasta 1 a 27,5 mol, preferentemente desde 1 a 6,25 mol hasta 1 a 18 mol y con preferencia especial desde 1 a 8,6 mol hasta 1 a 13,35 50 mol. A continuación se añade el catalizador, preferentemente a una temperatura de entre 50 y 80 °C, especialmente entre 60 y 70 °C, y la mezcla de reacción se calienta preferentemente a una temperatura de entre 80 y 150 °C, especialmente de entre 85 y 130 °C. Opcionalmente, el alcohol generado durante la reacción puede eliminarse de la mezcla de reacción por destilación. El aditivo para polímeros de la fórmula (I) precipita de la mezcla de reacción y puede separarse por filtración. La variante b) del procedimiento se realiza convenientemente al igual que la variante 55 a) sin disolventes.

En otra forma de realización del procedimiento según la invención (variante c del procedimiento), el diéster del ácido isoftálico se disuelve en aproximadamente dos equivalentes de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina y un hidrocarburo líquido lipófilo o una mezcla de tales hidrocarburos, p. ej., hexano, heptano, octano, dodecano, éter de petróleo, Shellsol, trementina mineral o Exxsol, preferentemente a una temperatura de entre 20 y 40 °C y a continuación se añade el catalizador, preferentemente a una temperatura de entre 50 y 80 °C, especialmente de entre 60 y 70 °C. La relación de masas entre el disolvente y los reactantes es desde del 90 al 10 % en peso hasta del 50 al 50 % en peso, preferentemente desde del 85 al 15 % en peso hasta del 60 al 40 % en peso, con preferencia especial desde del 80 al 20 % en peso hasta del 70 al 30 % en peso. A continuación, la mezcla de reacción se calienta preferentemente a una temperatura de entre 80 y 150 °C, especialmente entre 85 y 110 °. Opcionalmente, el alcohol generado puede eliminarse de la mezcla de reacción por destilación. El aditivo para polímeros de la fórmula (I) precipita de la mezcla de reacción y puede separarse por filtración.

Las ventajas del procedimiento según la invención en comparación con el estado de la técnica residen, por ejemplo, en que el aditivo para polímeros de la fórmula (I) puede sintetizarse sin disolventes (variantes a y b), sin el uso de exceso de reactantes (variantes a y c), con alta pureza y rendimientos prácticamente cuantitativos y sin etapas de purificación adicionales.

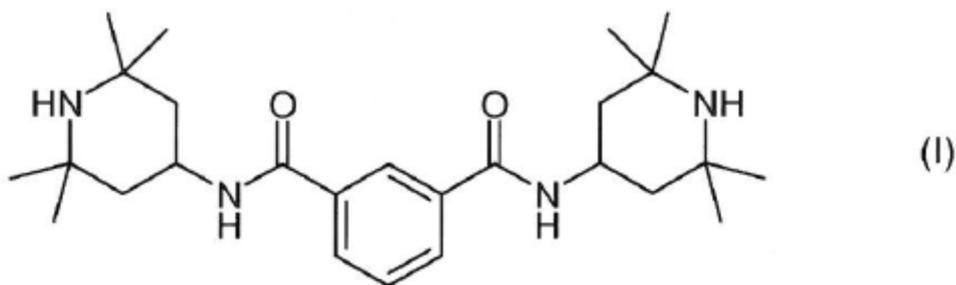
Además, el procedimiento según la invención evita la generación de aguas residuales cargadas de sales halogenuros o, en su caso, de reactantes, cuya eliminación apropiada influye significativamente en los costes totales de preparación del aditivo para polímeros de la fórmula (I). Al evitar las sales halogenuros en forma de subproductos de condensación se excluye además la contaminación del aditivo para polímeros de la fórmula (I) con las mismas, lo que a su vez puede tener una importancia decisiva para su distribución comercial.

La variante preferida especialmente es la variante a) del procedimiento.

Además, se encontró sorprendentemente que el procedimiento según la invención, especialmente en las variantes a), b) y c) del procedimiento, proporciona el compuesto de la fórmula (I) en una nueva modificación cristalina, que se denomina fase β . La fase β se caracteriza en el difractograma de rayos X por dos picos de alta intensidad para ángulos 2θ de 15,0 y 22,7; seis picos de intensidad media para ángulos 2θ de 5,0, 11,3, 18,9, 20,8, 21,6 y 23,6; y numerosos otros picos de baja intensidad para ángulos 2θ , por ejemplo, de 7,1, 10,1, 12,2, 16,0, 16,8, 17,8, 18,2, 19,7, 24,8, 25,6, 26,7, 27,2, 28,5, 29,3, 30,5, 32,5, 33,5, 34,1, 36,2, 37,3, 38,4, 40,6, 41,3, 44,3 y 46,5. Los picos de alta intensidad son aquellos que tienen una intensidad relativa superior al 50 %. Los picos de intensidad media son aquellos que tienen una intensidad relativa del 30 al 50 %. Los picos por debajo del 35 % se consideran de baja intensidad.

Es objeto de la invención además un compuesto de la fórmula (I) que puede obtenerse mediante el procedimiento según la invención descrito anteriormente.

Es objeto de la invención además un compuesto de la fórmula (I) en la fase β



caracterizado por las señales características en un diagrama de rayos X de polvo, medidas con radiación de $\text{CuK}\alpha$ (0,154 nm), para ángulos 2θ de 15,0 y 22,7, que tienen alta intensidad, y de 5,0, 11,3, 18,9, 20,8, 21,6 y 23,6, que tienen una intensidad media.

El compuesto de la fórmula (I) en la fase β se caracteriza sorprendentemente por unas propiedades físicas ventajosas como, p. ej., menor formación de polvo, mejor fluidez y mayor densidad aparente en comparación con la fase α conocida hasta ahora. De este modo la compactación se simplifica considerablemente o se hace innecesaria. La densidad aparente de la fase β obtenida del procedimiento de la invención está en el intervalo de 0,40 a 0,65 g/cm³, preferentemente de 0,45 a 0,60 g/cm³.

La determinación de la densidad aparente puede realizarse según las normas DIN 534648, EN ISO 60, a temperatura ambiente (23-25 °C), p. ej., mediante un aparato Karg Fluometer ADP.

El compuesto de la fórmula (I) en la fase β puede usarse como aditivo para polímeros, especialmente para la estabilización especialmente de polímeros, preferentemente poliamidas, EVOH y poliésteres, p. ej., PET, frente a la luz y el calor, así como para mejorar las propiedades de barrera contra el oxígeno, especialmente de EVOH.

Ejemplos

La analítica de los productos se llevó a cabo mediante espectroscopía de RMN ¹H a 400 MHz en DMSO-d₆ y HPLC en condiciones isocráticas. Como fase continua en la HPLC se usó una mezcla de acetonitrilo/agua (70 % en peso / 30 % en peso). Como fase estacionaria se usó una columna RP-18.

- 5 Los difractogramas de rayos X se midieron mediante radiación de CuK_α (0,154 nm) a una temperatura de 20 °C en un aparato PANalytical X'PertPro MPD PW 3040/00 con un detector X'Celerator.

Preparación de *N,N'*-bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)isoftalamida en la fase β (p. f.: 272 °C)

Ejemplo 1 (variante a del procedimiento):

- 10 En un mezclador de circulación forzada, que trabaja horizontalmente con un número de Froude de 2,16 y está equipado con rejas de arado, una columna de destilación y una conexión para un gas protector, se homogeneizan entre sí 2,5 mol de isoftalato de dimetilo (p. f.: 64-66 °C) y 5 mol de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (líquida a temperatura ambiente) a una temperatura de 60 °C en atmósfera de nitrógeno. Después de la adición de 59,4 g de una disolución de metanolato de sodio (al 25 % en peso en metanol), la masa de reacción se mezcla durante 90 minutos a 110 °C.
- 15 El alcohol de la preparación de catalizador y el alcohol generado durante la reacción se eliminan del mezclador de circulación forzada por destilación. Después de recoger la sustancia sólida y secarla hasta peso constante, se aislaron 1.088,4 g (rendimiento másico: 98,5 %) de un polvo blanco.

La densidad aparente del producto fue de aproximadamente 0,53 g/cm³.

Un análisis de HPLC de la sustancia sólida blanca dio como resultado la composición siguiente:

Sustancia	% molar
Producto	99,7
Monoamida	0,1
4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina	0,1
Isoftalato de dimetilo	0,1

- 20 En el difractograma de rayos X se identificaron para el producto las señales siguientes:

2θ	d/Å	Intensidad absoluta	Intensidad relativa %
4,99	17,69	10.429,00	42,28
7,12	12,42	8.059,00	32,67
10,11	8,75	3.057,00	12,39
11,27	7,85	11.217,00	45,47
12,19	7,26	4.110,00	16,66
14,97	5,92	24.667,00	100,00
16,00	5,54	5.368,00	21,76
16,83	5,27	3.289,00	13,33
17,76	4,99	6.477,00	26,26
18,22	4,87	7.616,00	30,88
18,88	4,70	9.158,00	37,13
19,68	4,51	7.802,00	31,63
20,82	4,27	11.672,00	47,32
21,57	4,12	11.646,00	47,21
22,67	3,92	17.291,00	70,10
23,56	3,78	9.127,00	37,00
24,78	3,59	5.763,00	23,36
25,60	3,48	4.740,00	19,22
26,70	3,34	5.518,00	22,37
27,21	3,28	5.428,00	22,01
28,52	3,13	4.108,00	16,65

ES 2 738 000 T3

29,29	3,05	4.554,00	18,46
30,48	2,93	5.588,00	22,65
32,45	2,76	3.628,00	14,71
33,45	2,68	4.144,00	16,80
34,08	2,63	4.649,00	18,85
36,22	2,48	4.644,00	18,83
37,33	2,41	4.463,00	18,09
38,37	2,35	4.433,00	17,97
40,61	2,22	5.763,00	23,36
41,32	2,18	6.110,00	24,77
44,33	2,04	6.077,00	24,64
46,49	1,95	5.742,00	23,28

Ejemplo 2 (variante a del procedimiento):

5 En un mezclador de circulación forzada, que trabaja horizontalmente con un número de Froude de 2,16 y está equipado con rejas de arado, una columna de destilación y una conexión para un gas protector, se homogeneizan entre sí 2,5 mol de isoftalato de dibutilo (líquido a temperatura ambiente) y 5 mol de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (líquida a temperatura ambiente) a una temperatura de 60 °C en atmósfera de nitrógeno. Después de la adición de 59,4 g de una disolución de metanolato de sodio (al 25 % en peso en metanol), la masa de reacción se mezcla durante 180 minutos a 130 °C. Además se aplica un vacío de 50 hPa (mbar). El alcohol de la preparación de catalizador y el alcohol generado durante la reacción se eliminan del mezclador de circulación forzada por destilación. Después de recoger la sustancia sólida y secarla hasta peso constante, se aislaron 1.075,6 g (rendimiento másico: 97,3 %) de un polvo blanco.

La densidad aparente del producto fue de aproximadamente 0,53 g/cm³.

Un análisis de HPLC de la sustancia sólida blanca dio como resultado la composición siguiente:

Sustancia	% molar
Producto	99,7
Monoamida	0,1
4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina	0,1
Isoftalato de dimetilo	0,1

15 En el difractograma de rayos X se observaron para el producto las mismas señales características indicadas en el ejemplo 1.

Ejemplo 3 (variante b del procedimiento):

20 En un matraz de varias bocas con condensador de reflujo, agitador KPG, entrada de N₂ y termómetro interno se disuelve a una temperatura de 30 °C 1 mol de éster dimetilico del ácido isoftálico en 8,6 mol de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina. A continuación, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de 50 °C y se le añaden 23,76 g de metanolato de sodio disuelto en metanol (al 25 % en peso). Después de la adición del catalizador, la mezcla de reacción se calienta durante 4 horas a una temperatura de 90 °C. El aditivo para polímeros de la fórmula (I) precipita en este tiempo de la mezcla de reacción y se succiona después del transcurso de 4 horas a temperatura ambiente. Después del secado hasta peso constante, pudieron aislarse 415 g de una sustancia blanca (rendimiento del 94 %).

25 Un análisis de HPLC de la sustancia sólida blanca dio como resultado la composición siguiente:

Sustancia	% molar
Producto	>99,7
Monoamida	<0,1
4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina	<0,1
Isoftalato de dimetilo	<0,1

En el difractograma de rayos X se observaron para el producto las mismas señales características indicadas en el ejemplo 1. La densidad aparente del producto fue de 0,54 g/cm³.

Ejemplo 4 (variante c del procedimiento)

5 En un matraz de varias bocas de 4 l con condensador de reflujo, agitador KPG, entrada de N₂ y termómetro interno se disuelve a una temperatura de 40 °C 1 mol de éster dimetilico del ácido isoftálico y 2 mol de 8,6 mol de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina en 1.700 g de h-heptano. A continuación, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de 50 °C y se le añaden 23,76 g de metanolato de sodio disuelto en metanol (al 25 % en peso). Después de la adición del catalizador, la mezcla de reacción se calienta durante 6 horas a una temperatura de 90 °C. El aditivo para polímeros de la fórmula (I) precipita en este tiempo de la mezcla de reacción y se succiona después del transcurso de 6 horas a temperatura ambiente. Después del secado hasta peso constante, pudieron aislarse 424 g de una sustancia blanca (rendimiento del 96 %).

Un análisis de HPLC de la sustancia sólida blanca dio como resultado la composición siguiente:

Sustancia	% molar
Producto	>99,5
Monoamida	0,2
4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina	0,2
Isoftalato de dimetilo	<0,1

15 En el difractograma de rayos X se observaron para el producto las mismas señales características indicadas en el ejemplo 1. La densidad aparente del producto fue de 0,57 g/cm³.

Ejemplo 5 (ejemplo comparativo)

Preparación de *N,N'*-bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)isoftalamida en la fase α conforme al documento DE 60315329 T2 (p. f.: 272 °C):

20 En un matraz de reacción se añaden 0,95 mol (150,5 g) de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina y 1,07 mol (85,2 g de una disolución acuosa de NaOH al 50 % en peso a 470 ml de isopropanol y 260 g de agua desmineralizada. Con agitación, se añaden 0,5 mol (102,1 g) de dicloruro del ácido isoftálico. A continuación, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de 100 °C, con lo que la sustancia sólida se disuelve completamente. Se forman dos fases líquidas, la fase orgánica de las cuales se separa, se le añade agua y el alcohol se elimina por destilación. Después de enfriarse, el producto se separa por filtración, se lava con agua y se seca hasta peso constante. El rendimiento del producto de reacción es de 200,0 g (el 95 % del valor teórico).

25 La densidad aparente del producto es de aproximadamente 0,20 g/cm³.

En el difractograma de rayos X se identificaron las señales siguientes:

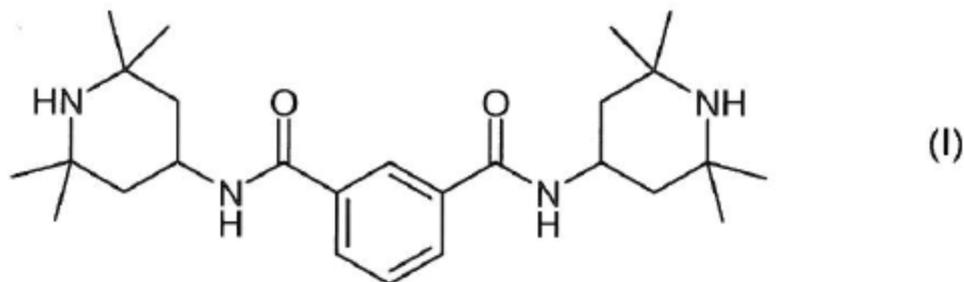
2 θ	d/Å	Intensidad absoluta	Intensidad relativa %
5,66	15,62	31.473,00	100,00
9,33	9,48	7.325,00	23,27
10,54	8,40	3.475,00	11,04
11,28	7,84	7.997,00	25,41
12,87	6,88	5.399,00	17,15
14,14	6,26	5.640,00	17,92
14,89	5,95	25.649,00	81,50
15,16	5,84	28.327,00	90,00
16,50	5,37	7.164,00	22,76
16,91	5,24	13.596,00	43,20
17,78	4,99	16.524,00	52,50
19,67	4,51	10.433,00	33,15
20,19	4,40	12.160,00	38,64
21,79	4,08	11.911,00	37,85

ES 2 738 000 T3

22,66	3,92	21.629,00	68,72
23,68	3,76	17.097,00	54,32
24,87	3,58	7.694,00	24,45
26,77	3,33	10.583,00	33,63
28,45	3,14	6.061,00	19,26
30,72	2,91	6.330,00	20,11
31,45	2,84	4.019,00	12,77
32,02	2,79	3.494,00	11,10
32,98	2,72	6.001,00	19,07
34,03	2,63	5.111,00	16,24
35,90	2,50	4.840,00	15,38
37,62	2,39	4.396,00	13,97
39,48	2,28	6.330,00	20,11
40,61	2,22	6.176,00	19,62
41,05	2,20	6.250,00	19,86
43,13	2,10	9.371,00	29,77
45,28	2,00	5.454,00	17,33
47,17	1,93	5.973,00	18,98
48,14	1,89	5.824,00	18,50
58,99	1,57	4.621,00	14,68

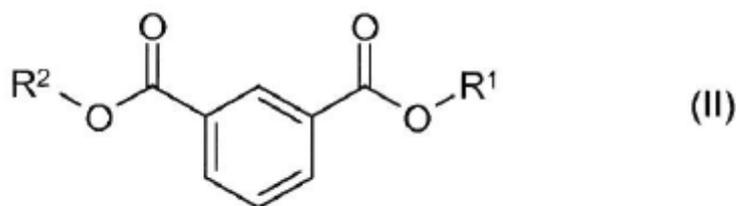
REIVINDICACIONES

1. Compuesto de la fórmula (I)



5 caracterizado por las señales características en un diagrama de rayos X de polvo, medidas con radiación de $\text{CuK}\alpha$ para ángulos 2θ de 15,0 y 22,7, que tienen alta intensidad, y de 5,0, 11,3, 18,9, 20,8, 21,6 y 23,6, que tienen una intensidad media.

2. Procedimiento para la preparación del compuesto de la fórmula (I) según la reivindicación 1, mediante la reacción de al menos un diéster del ácido isoftálico de la fórmula (II)



10 en donde R^1 y R^2 son iguales o distintos y representan un resto alifático,

con dos equivalentes de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, en presencia de al menos un catalizador del grupo de los alcoholatos metálicos, a una temperatura de reacción de entre 50 y 150 °C.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el alcoholato metálico es un compuesto de las fórmulas generales (VI) y/o (VII)

15 X-OR^{13} (VI)

$\text{R}^{14}\text{O-Y-OR}^{15}$ (VII)

en donde

R^{14} y R^{15} son respectivamente iguales o distintos;

R^{13} , R^{14} y R^{15} representan restos alifáticos con 1 a 20 átomos de C, respectivamente

20 X representa un metal alcalino, e

Y representa un metal alcalinotérreo.

4. Procedimiento según la reivindicación 2 o 3, caracterizado por que el alcoholato metálico es metanolato de Na, metanolato de K, metanolato de Li, etanolato de Na, etanolato de K, etanolato de Li, n-propanolato de Na, n-propanolato de K, isopropanolato de Na, isopropanolato de K, butilato de Na, butilato de K, isobutilato de Na, isobutilato de K, sec-butilato de Na, sec-butilato de K, terc-amilato de Na, amilato de Na, amilato de K y/o ter-butilato de K.

5. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado por que el alcoholato metálico se añade a la mezcla de reacción en cantidades del 1 al 20 % molar, con respecto al diéster del ácido isoftálico.

6. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado por que la reacción se realiza sin disolventes y en un aparato de reacción del grupo de los mezcladores, amasadores y extrusores.

30 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que la mezcla de reacción, después de la adición del catalizador, se mezcla durante un tiempo de 10 a 400 minutos a temperatura ambiente mediante el amasador, mezclador o extrusor.

- 8.** Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, caracterizado por que el amasador o mezclador está equipado con paletas sigmoideas, paletas masticadoras, rejas de arado, paletas Becker y/o palas de proyección.
- 9.** Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado por que el diéster del ácido isoftálico se disuelve en un exceso de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.
- 5 **10.** Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado por que el diéster del ácido isoftálico se disuelve con aproximadamente dos equivalentes de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina y un hidrocarburo líquido lipófilo o una mezcla de tales hidrocarburos.
- 11.** Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 2 a 10, caracterizado por que el alcohol generado en la reacción se elimina de la mezcla de reacción.
- 10 **12.** Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 2 a 11, caracterizado por que el producto de reacción de la fórmula (I) precipita de la mezcla de reacción como sustancia sólida.
- 13.** Uso de un compuesto de la fórmula (I) según la reivindicación 1 como aditivo para polímeros.
- 14.** Uso según la reivindicación 13 para la estabilización de polímeros frente a la luz y el calor y para mejora de las propiedades de barrera frente al oxígeno de polímeros.
- 15 **15.** Uso según la reivindicación 13 o 14, caracterizado por que los polímeros son poliamidas, poliésteres o EVOH.