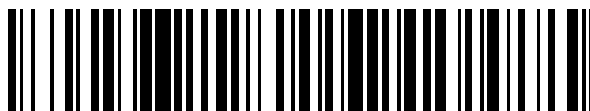


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 253**

51 Int. Cl.:

C08G 69/34 (2006.01)

C08G 69/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.04.2010** **PCT/EP2010/055155**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.10.2010** **WO10122002**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2010** **E 10713993 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020** **EP 2421909**

54 Título: **Polímero flexible**

30 Prioridad:

20.04.2009 EP 09158263

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

20.07.2020

73 Titular/es:

DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)

Het Overloon 1

6411 TE Heerlen, NL

72 Inventor/es:

NIJENHUIS, ATZE JAN y

ÖZYÜREK, ZEYNEP

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 774 253 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

Polímero flexible

La invención se refiere a un polímero con flexibilidad mejorada que puede producirse a partir de fuentes renovables.

5 El uso de restos monoméricos en polímeros, restos monoméricos que puedan obtenerse a partir de fuentes renovables es cada vez más importante. El uso de restos monoméricos obtenibles a partir de fuentes renovables que no se requiera que se produzcan a partir de carbono fósil es una manera deseable de reducir los gases de efecto invernadero por la producción de polímeros.

Un buen ejemplo es el uso de restos ácido graso dimerizado en los polímeros. Los restos ácido graso dimerizado se usan para impartir flexibilidad al polímero.

10 Se conoce a partir de la Patente Estadounidense 2006/0235190 una copoliámidas parcialmente aromática, procesable fundida y semicristalina que contiene un resto de ácido graso dimerizado. El ácido graso dimerizado contiene dos grupos carboxílicos que pueden usarse para copolimerizar el ácido graso. Se usan para copolimerizar el ácido graso dimerizado en diaminas alifáticas de poliamida, por ejemplo, hexametildiamina. El mismo principio se conoce para copoliésteres termoplásticos que contienen restos de ácidos grasos dimerizados. Aunque los copolímeros muestran
15 una flexibilidad mejorada hay la necesidad de copolímeros que tengan una flexibilidad aún más mejorada.

Es objeto de la invención, por lo tanto, proporcionar dicho copolímero con flexibilidad mejorada, especialmente a temperaturas inferiores.

20 Sorprendentemente, este objeto se obtiene mediante un elastómero termoplástico que contiene segmentos duros de un poliéster formado a partir de unidades repetitivas de tereftalato de butileno y segmentos blandos, conteniendo los segmentos blandos el resto de un ácido graso dimerizado y el resto de una amina grasa dimerizada, obteniéndose los segmentos blandos como segmentos blandos prepolimerizados por una reacción de condensación de una mezcla de ácidos grasos dimerizados y aminas grasas dimerizadas.

El elastómero termoplástico según la invención es muy flexible. Por lo tanto, el elastómero termoplástico puede usarse en muchas aplicaciones.

25 El elastómero termoplástico según la invención muestra un comportamiento gomoso ya a temperaturas relativamente bajas, debido a su baja temperatura de transición vítrea. El punto de debilitamiento del polímero es a temperatura relativamente alta. Además, el módulo elástico del elastómero termoplástico según la invención tiene un valor bastante constante entre la temperatura de transición vítrea y el punto de ablandamiento. Esto da como resultado un gran intervalo de temperatura en el que puede usarse el elastómero termoplástico según la invención.

30 Por otra parte, aumenta el contenido de restos basados en fuentes renovables en el polímero.

Los ácidos grasos dimerizados pueden obtenerse a partir de ácidos grasos insaturados monoméricos mediante una reacción de oligomerización. La mezcla de oligómeros se procesa, además, por ejemplo, por destilación, para proporcionar una mezcla con un alto contenido del ácido graso dimerizado. Pueden saturarse por hidrogenación catalítica con posterioridad dobles enlaces en el ácido graso dimerizado. El término ácido graso dimerizado como se
35 usa en la presente memoria se refiere a los dos tipos de ácidos grasos dimerizados, los saturados y los insaturados.

Los ácidos grasos dimerizados pueden contener hasta 44 átomos de carbono. Preferiblemente, el ácido graso dimerizado contiene 36 átomos de carbono.

40 Más detalles respecto a la estructura y a las propiedades de los ácidos grasos dimerizados pueden encontrarse en el folleto correspondiente «Pripol C36-Dimer acid» de la compañía UNICHEMA (Emmerich, Alemania) o en el prospecto de la compañía COGNIS (Düsseldorf, Alemania) «Empol Dimer and Poly-basic Acids; Technical Bulletin 114C (1997)».

Una manera adecuada de obtener la amina grasa dimerizada es reemplazar los grupos ácido de los ácidos grasos dimerizados por grupos amino. Este reemplazamiento puede hacerse en una primera etapa convirtiendo los grupos ácido del ácido graso dimerizado en grupos amido, por reacción con amoniaco. En una segunda etapa, los grupos amido se convierten en un grupo nitrilo a altas temperaturas, por ejemplo, entre 280 °C y 320 °C. El grupo nitrilo puede
45 convertirse en la etapa final en la amina por hidrogenación del grupo nitrilo.

Se forman segmentos blandos prepolimerizados en una etapa adicional mediante una reacción de condensación de una mezcla del ácido graso dimerizado y la amina grasa dimerizada. De esta manera, se pueden obtener segmentos blandos largos fácilmente con una temperatura de transición vítrea baja.

50 Dependiendo de la proporción de ácidos grasos dimerizados y aminas grasas dimerizadas, así como del grado de polimerización del ácido graso y la amina grasa los grupos terminales de los segmentos blandos prepolimerizados se ajustan para que sean grupos ácido o grupos amino. Dependiendo de la reacción, puede ser deseable que los monómeros y/o prepolímeros adicionales que se usan para producir el polímero termoplástico final tengan grupos terminales ácido o grupos terminales amino o eventualmente puedan presentarse los dos grupos terminales. Se

obtienen buenos resultados si los grupos terminales se han convertido en grupos hidroxilo. Esto es porque puede obtenerse un elastómero termoplástico muy estable de esta manera, especialmente si el elastómero termoplástico contiene segmentos de poliéster duros. Esto es posible, por ejemplo, para modificar los grupos terminales ácido en grupos terminales hidroxilo por reacción con aminoalcohol. Los grupos terminales amino pueden convertirse asimismo por reacción con un éster cíclico lactona o un hidroxilácido.

El segmento blando prepolimerizado presenta preferiblemente un peso molecular promedio numérico (Mn) de al menos 600 kg/kmol, más preferiblemente al menos 1000 kg/kmol, incluso más preferiblemente al menos 2000 kg/kmol. El Mn es preferiblemente a lo sumo 5000 kg/kmol, más preferiblemente a lo sumo 2500 kg/kmol.

Es posible producir elastómeros termoplásticos según la invención que tengan un valor de dureza Shore D entre 25 y 90. Preferiblemente, el valor de dureza Shore D está entre 30 y 75, incluso más preferiblemente entre 40 y 60. El valor deseado de dureza Shore D puede obtenerse cambiando la fracción de los segmentos blandos en el elastómero termoplástico. Aumentando la fracción de los valores de dureza Shore D disminuye. Preferiblemente, el elastómero termoplástico es muy blando y presenta una dureza Shore A de 60 a 80, preferiblemente de 65 a 80. Los ejemplos de elastómeros termoplásticos según la invención son elastómeros termoplásticos que tienen segmentos duros de poliéster formados a partir de unidades tereftalato de butileno y conteniendo los segmentos blandos el resto del ácido graso dimerizado y el resto de la amina graso dimerizada.

El elastómero termoplástico es un polímero que contiene segmentos duros de poliéster formados a partir de unidades repetitivas de tereftalato de butileno y conteniendo los segmentos blandos un resto de un ácido graso dimerizado y un resto de una amina graso dimerizada.

La ventaja del mismo es que el poliéster resultante es generalmente semicristalino con un punto de fusión por encima de 150 °C, preferiblemente por encima de 175 °C y más preferiblemente por encima de 190 °C.

El segmento duro se forma a partir de tereftalato de butileno como unidades repetitivas. Las ventajas de estas unidades disponibles fácilmente incluyen un comportamiento de cristalización favorable y un punto de fusión alto, dando como resultado un elastómero termoplástico según la invención con buenas propiedades de procesabilidad, excelente resistencia térmica y química y buena resistencia a la perforación.

El contenido de componentes renovables en el polímero puede aumentarse además usando dioles de fuentes renovables, por ejemplo, 1,4-butanodiol producido a partir de fuentes renovables.

Los elastómeros termoplásticos de la presente invención pueden combinarse en toda clase de composiciones poliméricas reemplazando a elastómeros y elastómeros termoplásticos conocidos. La composición puede contener además los aditivos habituales, por ejemplo, estabilizantes térmicos, estabilizantes de la luz ultravioleta, agentes antiestáticos, retardantes de llama, lubricantes y desmoldeantes. La composición polimérica contiene convenientemente estabilizantes para la estabilización de náilon, por ejemplo, aditivos Bruggeman.

La invención también se refiere a artículos conformados que contienen el polímero según la invención.

Las técnicas de procesamiento adecuadas para producir artículos conformados del polímero según la invención incluyen extrusión, moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por soplado, etcétera.

La invención se explica además por los ejemplos, sin restringirse a los mismos.

Materiales usados:

BDO: butanodiol, suministrado por BASF en Alemania

DMT: dimetiltereftalato, suministrado por Oxxynova en Alemania

Mg(OAc)₂·4H₂O, LiAlH₄, THF, NaOH y amoníaco suministrados por Sigma-Aldrich en Bélgica

Pripol 1009: ácido graso dimerizado, suministrado por Uniqema en Alemania.

Irganox 1330, antioxidante, suministrado por Ciba Speciality Chemicals en Suiza.

Co Raney, catalizador de cobalto Raney, suministrado por Merck, Países Bajos.

Preparación de la amina graso dimerizada:

Se carga un matraz de fondo redondo de un litro provisto de termómetro, montaje de destilación y agitador mecánico con 100 g del ácido graso dimerizado y 500 ml de amoníaco.

Se calienta con agitación la mezcla de reacción a 180 °C y se mantiene a 180 °C durante una hora, a continuación se aplica vacío y se mantiene la mezcla a vacío hasta que el índice de acidez está por debajo de 1 mg KOH/g, después de lo cual se obtiene una amida graso dimerizada.

En la siguiente etapa, se calienta la mezcla a vacío a 280 °C y se mantiene a esa temperatura durante dos horas, después de lo cual se obtiene nitrilo graso dimerizado.

Se disuelve la mezcla de reacción en metanol y se carga en un recipiente de hidrogenación que contiene cobalto Raney. La mezcla se hidrogena a 70 °C usando la presión de 40 atmósferas durante una hora. Después de enfriamiento y evaporación del metanol se obtienen 90 gramos de una amina grasa dimerizada.

Alternativamente, se disuelve la amida grasa dimerizada en THF seco y se reduce usando 2 eq. de LiAlH_4 en condiciones de reflujo. Después de hervir a reflujo durante 16 horas se añade cuidadosamente una disolución 1 N de NaOH, se calienta para hacer hervir la mezcla a reflujo durante una hora, después de lo cual se retiran las sales por filtración. Se lavan las sales con THF y las capas de THF combinadas se secan sobre Na_2SO_4 , se evapora el disolvente, después de lo cual se obtiene la amina grasa dimerizada. Este procedimiento es más adecuado para experimentos a menor escala. Para más detalles se hace referencia a los ejemplos de la Patente Internacional WO 2008/053113.

Preparación de los segmentos blandos prepolimerizados:

Segmento blando 1 ($M_n \approx 2000$)

En un matraz de tres bocas de 2000 ml provisto de agitador, entrada de nitrógeno, PT100, receptor Dean-Stark lleno de xileno, manta calefactora y unidad de control de la temperatura, se añaden 796,8 g (1,4 mol) de Pripol 1009 y 35 g de xileno y se calienta a aproximadamente 130 °C con agitación y almohadillado con nitrógeno. Se añaden 432,4 g (0,81 mol) de la amina grasa dimerizada y se calienta la mezcla resultante hasta que no se separa por destilación más agua. Se reemplaza el receptor Dean-Stark por un montaje de destilación y se calienta la mezcla a 180 °C. Cuando se alcanzan 180 °C, se aplica vacío al reactor. La mezcla de reacción se mantiene a 180 °C hasta que el índice de acidez es menor que 56 mg KOH/g.

Segmento blando 2 ($M_n \approx 800$)

En un matraz de tres bocas de 1000 ml provisto de agitador, entrada de nitrógeno, PT100, montaje de destilación, manta calefactora y unidad de control de la temperatura, se añaden 431 g (0,76 mol) de Pripol 1009 y 74 g (0,14 mol) de amina grasa dimerizada y se mezclan. Se calienta el matraz a aproximadamente 180 °C con agitación y almohadillado con nitrógeno. Cuando se alcanzan 180 °C, se aplica vacío al reactor. Se mantiene la mezcla de reacción a 180 °C hasta un índice de acidez de 56 mg KOH/g.

Segmento blando 3 ($M_n \approx 2000$)

A un matraz de tres bocas de 2000 ml provisto de agitador, entrada de nitrógeno, PT100, montaje de destilación, manta calefactora y unidad de control de la temperatura, se añaden 796,8 g (1,4 mol) de Pripol 1009 y 432,4 g (0,81 mol) de amina grasa dimerizada y se calienta lentamente a 180 °C con agitación y almohadillado con nitrógeno. Cuando se alcanzan 180 °C, se aplica vacío al reactor. Se mantiene la mezcla de reacción a 180 °C hasta un índice de acidez de 56 mg KOH/g.

Segmento blando A ($M_n \approx 2000$)

A un matraz de tres bocas de 1000 ml provisto de agitador, entrada de nitrógeno, PT100, receptor Dean-Stark relleno de xileno, manta calefactora y unidad de control de la temperatura, se añaden 1093 g (1,94 mol) de Pripol 1009 y 15 g de xileno y se calienta a aproximadamente 130 °C con agitación y almohadillado con nitrógeno. Se añaden 155,2 g (1,34 mol) de hexametildiamina (en aproximadamente 100 g de agua) y se calienta la mezcla resultante hasta que no se separa por destilación más agua. Se reemplaza el receptor Dean-Stark por un montaje de destilación y se calienta la mezcla a 180 °C. Cuando se alcanzan 180 °C, se aplica vacío al reactor. Se mantiene la mezcla de reacción a 180 °C hasta un índice de acidez de 56 mg KOH/g.

Ejemplo 1, preparación de elastómero termoplástico 1

Se prepara un elastómero termoplástico que contiene segmentos duros a base de poliéster y segmento blando 1 al 50 % en peso añadiendo 1,4-BDO (31,65 g), DMT (43,87 g) segmento blando 1 (50 g), Irganox 1330 (0,25 g), TBT (40,0713 mg/g BDO) disolución madre (1,034 g), $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,026 g) en el matraz de reacción y se desgasificó [2 kPa (20 mbar)] 3 veces seguido por una purga de nitrógeno. En la primera etapa la temperatura se mantiene a 225 °C hasta que todo el metanol formado se retira del medio en ~70 minutos con nitrógeno a una atmósfera. Se retiran las últimas trazas de metanol manteniendo la presión (escalonadamente) a 10 kPa (100 mbar) durante 20 minutos. En la segunda etapa se aumenta la temperatura a 240 °C empezando la reacción de policondensación y hacia el término, finalmente continúa la reacción con alto vacío. En la segunda etapa ocurre policondensación vía reacción de transesterificación y se destila exceso de BDO durante la segunda etapa. Normalmente se decide detener la reacción mientras el par de torsión alcanza 65 N/cm para 2,6 rad/s (25 rpm). Cuando se completa la reacción de poliesterificación se retira el elastómero termoplástico 1 mientras está caliente y se enfría rápidamente con agua.

Ejemplo 2, elastómero termoplástico 2

El elastómero termoplástico 2 que contiene el 50 % en peso de segmento blando 2 se prepara según el procedimiento del ejemplo 1.

Ejemplo 3, elastómero termoplástico 3

- 5 El elastómero termoplástico 3 que contiene el 50 % en peso de segmento blando 3 se prepara según el procedimiento del ejemplo 1.

Experimento comparativo A, elastómero termoplástico A

El elastómero termoplástico A que contiene el 50 % en peso de segmento blando A se prepara según el procedimiento del ejemplo 1.

- 10 Se moldean por compresión los elastómeros termoplásticos 1 y A en láminas planas pequeñas con un espesor de aproximadamente 3 mm. La lámina de elastómero termoplástico 1 según la invención es más flexible que la lámina de elastómero termoplástico A.

REIVINDICACIONES

1. Elastómero termoplástico que contiene segmentos duros de un poliéster formado a partir de unidades repetitivas de tereftalato de butileno y segmentos blandos, caracterizado por que los segmentos blandos contienen el resto de un ácido graso dimerizado y el resto de una amina grasa dimerizada, obteniéndose los segmentos blandos como segmentos blandos prepolimerizados por una reacción de condensación de una mezcla de ácidos grasos dimerizados y aminas grasas dimerizadas.
2. Elastómero termoplástico según la reivindicación 1, caracterizado por que el resto de ácido graso dimerizado y el resto de amina grasa contienen hasta 44 átomos de carbono.
3. Elastómero termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 2, caracterizado por que el peso molecular promedio numérico del segmento blando es al menos 600 kg/kmol.
4. Elastómero termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el peso molecular promedio numérico del segmento blando es a lo sumo 5000 kg/kmol.
5. Elastómero termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado por que la dureza Shore D del polímero está entre 25 y 90.
6. Elastómero termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 4, caracterizado por que la dureza Shore A del polímero está entre 60 y 80.
7. Elastómero termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde los segmentos duros de un poliéster formados a partir de unidades repetitivas de tereftalato de butileno proceden de 1,4-butilenodiol y ácido tereftálico, caracterizado por que el 1,4-butilenodiol es de fuentes renovables.
8. Artículos conformados que contienen el elastómero termoplástico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 7.