(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 008 228 T2** 2008.05.15

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 597 311 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 008 228.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/IB2004/000508**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 712 633.9**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/074365**
(86) PCT-Anmeldetag: **19.02.2004**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **02.09.2004**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.11.2005**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **15.08.2007**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.05.2008**

(51) Int Cl.[8]: ***C08K 5/53*** (2006.01)
C08K 5/3435 (2006.01)
C08K 5/3415 (2006.01)
C08K 5/52 (2006.01)
C08G 69/48 (2006.01)
C08G 63/91 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
03003939 21.02.2003 EP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR

(73) Patentinhaber:
Clariant Finance (BVI) Ltd., Road Town, Tortola, VG

(72) Erfinder:
STANIEK, Peter, 79589 Binzen, DE

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **SALZARTIGE REAKTIONSPRODUKTE VON HALS-DERIVATEN UND PHOSPHORHALTIGEN CARBONSÄUREN ZUR STABILISIERUNG VON POLYMEREN MATERIALIEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue salzartige Umsetzungsprodukte beziehungsweise vorgefertigte Mischungen von Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der Lichtstabilisatoren des Typs sterisch gehindertes Amin (HALS), mit Organophosphorsäuren oder Organophosphorsäurederivaten (Organphosphorsäuren und -derivate heißen im folgenden zusammen "Organ-P-Säuren").

[0002] Die salzartigen Produkte beziehungsweise Mischungen eignen sich zur Wärme- und/oder Lichtstabilisierung von Polymerstoffen und auch zur Verbesserung der Verarbeitungs- und Langzeitstabilität von Polymeren.

[0003] Bekanntlich läßt die stabilisierende Wirkung von HALS-Verbindungen bei Einwirkung von beispielsweise aus dem sauren Regen oder aus Zersetzungsprodukten von Bioziden oder Flammschutzmittel stammenden Mineralsäuren stark nach. Dafür gilt als Hauptursache, daß sich die Mineralsäuren mit den HALS-Verbindungen zu salzartigen Produkten umsetzen.

[0004] Aus WO 02/053633 A ist ein Verfahren zur Herstellung stabilisierter Polyamidzusammensetzungen bekannt. Dabei dient als Stabilisator ein unter phosphoriger Säure und hyperphosphoriger Säure ausgewählter Phosphorstabilisator. Er wird vor oder während der zum Polyamid führenden Polymerisation zugesetzt. Durch Verwendung der genannten Stabilisatoren lassen sich schaumbedingte Phänomene vermeiden.

[0005] Aus US 4 619 956 ist ein Verfahren zur Stabilisierung von Kunststoffolien, -überzügen oder -formkörpern gegen die Einwirkung von Licht, Feuchtigkeit und Sauerstoff bekannt, bei dem man dem Kunststoff eine stabilisierend und synergistisch wirksame Menge an (A) einer 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinverbindung oder deren Säureadditionssalzen oder Komplexen mit Metallverbindungen und (B) einer Trisaryl-s-triazinverbindung zusetzt. Ebenfalls erwähnt wird die Verwendung der Benzolphosphonsäure.

[0006] Überraschend wurde nun gefunden, daß sich die erfindungsgemäßen Produkte trotz ihres salzartigen Charakters zur Stabilisierung von Polymeren, insbesondere zur Stabilisierung von polaren Polymeren, wie Polyamid oder Polyester, eignen.

[0007] Darüber hinaus bewirken die erfindungsgemäßen Produkte eine Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften, wie der Fließfähigkeit beim Extrudieren, Spritzgießen oder Fasererspinnen, eine Verbesserung von Farbe, Glanz, Oberflächengüte und/oder der mechanischen Eigenschaften des Endprodukts.

[0008] Bei der HALS-Verbindung (I) handelt es sich um 1,3-Benzoldicarbonamid-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl), kommerziell zu beziehen bei der Clariant als Nylostab® S-EED®.

[0009] Die Organo-P-Säure (II) ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Diphenylphosphinsäure, Phenylphosphinsäure, Diethylphosphinsäure und Ethylphosphinsäure.

[0010] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte kann man die HALS-Verbindung (I) mit einer oder mehreren Organo-P-Säuren (II) umsetzen, wobei sich je nach Molverhältnis der Reaktionspartner und den Reaktionsbedingungen Voll- oder Halbaminsalze der Organo-P-Säuren bilden. Diese Salze zeigen zum Teil eine deutlich höhere Löslichkeit in Wasser oder niederen Alkoholen.

[0011] Die Synthese der erfindungsgemäßen Produkte kann in Lösungsmitteln erfolgen, bevorzugt in Wasser oder niederen Alkoholen, oder auch in der Schmelze. Die erhaltenen Lösungen kann man entweder direkt einsetzen oder die Produkte durch Abtrennen des Lösungsmittels isolieren. Die entstandenen Feststoffe kann man gegebenenfalls nach weiterer Aufarbeitung in einem anschließenden Verfahren einsetzen.

[0012] Die Anwendung der erfindungsgemäßen Produkte in Polykondensationspolymeren wie Polyamid-6,6, PET oder ähnlichen Typen, hergestellt aus einer Disäure und einer Diamino- beziehungsweise Diolkomponente, ist besonders vorteilhaft, da sich die erfindungsgemäßen Produkte aufgrund ihrer guten Löslichkeit im Laufe der Polykondensationsreaktion leicht und homogen im Reaktionsgemisch dispergieren lassen.

[0013] Andererseits sind die HALS-Verbindungen selbst aufgrund ihres hydrophoben Charakters weniger löslich und somit schwerer homogen zu dispergieren.

[0014] Andere Mitglieder der Gruppe von erfindungsgemäßen Produkten eignen sich aufgrund ihrer geringen

Polarität besser zum Einsatz in der Polymerschmelzverarbeitung.

[0015] Dabei hat sich herausgestellt, daß man die bevorzugten Eigenschaften durch Auswahl der Komponenten (I) und (II) innerhalb eines großen Bereichs beeinflussen kann.

[0016] Gegenstand der Erfindung sind ferner vorgefertigte Mischungen von Verbindungen – in der Kunststoffindustrie als "Elends" bekannt – bestehend aus den Komponenten (I) und (II) in einem ausgewählten Molverhältnis. Dadurch lassen sich die erfindungsgemäßen Produkte bereits bei der Herstellung solcher Elends oder bei der Einarbeitung in die Kunststoffmasse beziehungsweise bei der Einarbeitung in die Rohstoffe teilweise oder vollständig bilden.

[0017] Als letztere seien beispielsweise ε-Caprolactam (für PA6), AH-Salzlösung (für PA6,6) oder Vorkondensate aus Disäuren und Diolen (für Polyester) genannt.

[0018] Wie der Fachmann bereits weiß, können derartige salzartige Produkte beziehungsweise Mischungen auch beim Einsatz der HALS-Verbindungen bei der Polykondensation entstehen und bei weiterer Polykondensation wieder verschwinden.

[0019] Die vorgefertigten Mischungen (Elends) gemäß der vorliegenden Erfindung sind durch ausgewählte Molverhältnisse hinreichend definiert. Hergestellt werden sie durch auch großtechnisch anwendbare Verfahren, die je nach den Reaktionsbedingungen. Derartige, die entsprechenden Mengen an Komponente (I) und (II) enthaltende Elends kann man dem Polykondensat zusetzen. Diese vorgefertigten Mischungen sind erhältlich aus der Schmelze (Tropfengranulierungsverfahren, Prillen, Extrusion usw.), durch Kompaktieren (Rollenkompaktoren, Tablettieren, Brikettieren, Preßgranulierung usw.), durch Granulierungsverfahren (Sprühen, Wirbelschichtgranulierung, Trommelgranulierung usw.) oder lediglich durch einfaches Mischen.

[0020] Je nach den Anforderungen kann das Molverhältnis der HALS-Gruppen und der Organo-P-Säuregruppen zwischen 1:99 und 99:1, bevorzugt zwischen 40:60 und 60:40 oder besonders bevorzugt zwischen 45:55 und 55:45 liegen, wobei das äquimolare Verhältnis (50:50) ganz besonders bevorzugt ist.

[0021] Zur Anwendung der erfindungsgemäßen Produkte bevorzugte Polymere sind Polyamide, wie Polyamid-6, Polyamid-11, Polyamid-12, Polyamid-4,6, Polyamid-6,6, Polyamid-6,9, Polyamid-6,10, Polyamid-6,12, Polyamid-12,12, und Polyester wie auf Terephthalsäure/Alkyldiol basierende Polyester (zum Beispiel PET, PET), aliphatische Polyester, aromatische Polyester, flüssigkristalline Polyester, Polyetherester und Polycarbonate sowie deren Elends und Copolymere.

[0022] Besonders bevorzugt sind Polyamid-4,6, Polyamid-6,6, Polyamid-6, Polyamid-11, Polyamid-12, Polyethylenterepthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PET), Polycarbonat, deren Copolymere und Elends.

[0023] Dabei kann man die erfindungsgemäßen Produkte entweder vor oder bei der Herstellung des Polymers sowie im Laufe weiterer Verarbeitungsschritte zusetzen. Dabei können die Produkte als Feststoffe (Pulver oder Elend), als Lösungen (in inerten oder reaktionsfähigen Lösungsmitteln), als Masterbatch oder als Konzentrat und bei unzersetzt schmelzenden Verbindungen auch als Schmelze zur Anwendung kommen.

[0024] Besonders vorteilhaft ist der Zusatz in einer freifließenden Präparationsform, wie man sie beispielsweise aus der Schmelze (Tropfengranulierungsverfahren, Prillen, Extrusion usw.) durch Kompaktieren (Rollenkompaktoren, Tablettieren, Brikettieren, Preßgranulierung usw.) oder durch Granulierungsverfahren (Sprühen, Wirbelschichtgranulierung, Trommelgranulierung usw.) erhält. Diese Konfektionsformen umfassen auch Mischungen der erfindungsgemäßen Produkte oder Mischungen mit anderen in der Technik bekannten Kunststoffadditiven oder -farbmitteln (Elends).

[0025] Neben den erfindungsgemäßen Produkten kann man dem Polymer vorher, gleichzeitig oder nachher weitere Additive oder Farbmittel zusetzen, unter anderem auch erfindungsgemäße Produkte enthaltende Elends.

[0026] Derartige weitere Additive sind zum Beispiel Lichtstabilisatoren (weitere HALS-Verbindungen, UV-Absorber, den Anregungszustand löschende Stoffe), auf Phosphor oder Schwefel basierende Verarbeitungsstabilisatoren, Antioxidantien (auf Basis von Phenol oder Amin), Antistatika, Nukleiermittel, Klärungsmittel, Flammschutzmittel, Verstärkungsstoffe (zum Beispiel mineralische Füllstoffe, Glasfasern, Glashohlkugeln, Carbonfasern, nanoskalige Verstärkungsstoffe (wie zum Beispiel Nanotone, Carbonnanoröhrchen), Schmier-

mittel, Antiblockmittel, Farbmittel (Pigmente und Farbstoffe) usw.

[0027] In den folgenden Beispielen wird die Herstellung und Anwendung der erfindungsgemäßen Produkte gezeigt:

BEISPIEL 1

Synthese des Salzes aus Nylostab® S-EED® und Diphenylphosphinsäure:

[0028] Zu einer Suspension von 75,3 Nylostab® S-EED® in 250 ml Ethanol gibt man 74,2 g Diphenylphosphinsäure und rührt 2 h lang bei 80°C nach. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und trocknet den farblosen, kristallinen Preßkuchen bei 80°C im Vakuum.

BEISPIELE 2–3

Anwendung der erfundenen Verbindung in Polyamiden

Allgemeine Verarbeitungsvorschrift

[0029] Die erfundenen Verbindungen werden zusammen mit dem Polyamidpulver im Einschneckenextruder Collin bei der angegebenen Anwendungstemperatur homogenisiert. Dabei werden der Extrudermotorstrom (äquivalent zum Drehmoment), der Düsendruck, die Massetemperatur sowie der Durchsatz bei konstanten Maschineneinstellungen registriert.

[0030] Ein geringerer Motorstrom und/oder ein erhöhter Durchsatz sind wichtige Daten, da sie einen direkten Einfluß auf die Produktionskosten haben. Ein konstanter Düsendruck bewirkt eine gute Einzieh- und Förderungseigenschaft und ist wichtig für die reproduzierbare Herstellung von Verbrauchsgegenständen, wie zum Beispiel Spritzgußerzeugnissen oder möglichst einheitlichen Fasern. Ein erhöhter Druck bewirkt daneben auch eine geringere Beschädigung des Polyamids durch Kettenzerstörung im Laufe des Verfahrens; das zugesetzte Additiv trägt in diesem Falle zur Polymerstabilität bei.

[0031] Die erhaltenen Anwendungsergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt.

Bsp.	Verbindung	Konz.	Polymer	Verfahrenstemperatur	Durchschnittlicher Motorstrom [A]	Druck [bar]	Durchsatz [kg/h]
2	keine	0%	PA 6,6	270	3,2 ± 2,0	4,63 ± 1,3	2,34
3	BEISPIEL 1	0,1%	PA 6,6	270	2,8 ± 0,4	6,63 ± 1,3	3,46

Patentansprüche

1. Salzartige Umsetzungsprodukte oder vorgefertigte Mischungen von Verbindungen, enthaltend eine Komponente (I) 1,3-Benzoldicarbonamid-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl) und eine Komponente (II), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Diphenylphosphinsäure, Phenylphosphinsäure, Diethylphosphinsäure und Ethylphosphinsäure.

2. Salzartige Umsetzungsprodukte oder vorgefertigte Mischungen nach Anspruch 1, bei denen beide Komponenten (I) und (II) in einem Molverhältnis von 1:99 bis 99:1 enthalten sind.

3. Verfahren zur Herstellung salzartiger Umsetzungsprodukte oder vorgefertigter Mischungen gemäß Anspruch 1, bei dem man die Komponente (I) mit einer Komponente (II) umsetzt beziehungsweise mischt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem man eine Kombination aus Komponente (I) und Komponente (II) aus der Schmelze, durch Kompaktieren, durch Granulationsverfahren oder lediglich durch einfaches Mischen erhält.

5. Verwendung salzartiger Umsetzungsprodukte oder vorgefertigter Mischungen gemäß Anspruch 1 zur Stabilisierung von Polymeren gegen Abbau durch Licht oder Wärme.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen