



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 291 855**

(51) Int. Cl.:

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)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **04712633 .9**

(86) Fecha de presentación : **19.02.2004**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1597311**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **23.11.2005**

(54) Título: **Productos de reacción de tipo sales de derivados de HALS y ácidos orgánicos que contienen fósforo para la estabilización de materiales poliméricos.**

(30) Prioridad: **21.02.2003 EP 03003939**

(73) Titular/es: **Clariant Finance (BVI) Limited
Citco Building, Wickhams Cay, P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2008

(72) Inventor/es: **Staniek, Peter**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2008

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Productos de reacción de tipo sales de derivados de HALS y ácidos orgánicos que contienen fósforo para la estabilización de materiales poliméricos.

5 La presente invención se refiere a nuevos productos de reacción de tipo sales o bien a mezclas premanufacturadas de compuestos seleccionados del grupo consistente en foto-estabilizantes a base de aminas estéricamente impedidas (compuestos HALS) con ácidos organofosforados o derivados de ácidos organofosforados (los ácidos organofosforados y derivados de los mismos se denominan de forma conjunta de aquí en adelante “ácidos órgano P”).

10 Los productos de tipo sales o bien mezclas son adecuados para la termo- y/o foto-estabilización de materiales poliméricos y también son adecuados para mejorar el procesado y la estabilidad a largo plazo de polímeros.

15 Como ya conoce el experto en la materia, el efecto estabilizante de los compuestos HALS durante la exposición a ácidos minerales, por ejemplo procedentes de la lluvia ácida o de productos de descomposición de biocidas o ignífugos, se reduce de manera dramática. Se considera que esto se debe principalmente a la formación de productos de tipo sales de los compuestos HALS con ácidos minerales.

20 La WO 02/053633 A describe un método para preparar composiciones poliamídicas estabilizadas. El estabilizante es un estabilizante fosforado elegido entre ácido fosforoso y ácido hiperfosforoso. Se introduce antes o durante la 25 polymerización de la poliamida. El uso de dichos estabilizantes permite evitar fenómenos de espumado.

La US 4.619.956 describe un método para estabilizar un revestimiento de película o artículo moldeado a base de un polímero contra la acción de la luz, humedad y oxígeno. El método comprende incorporar en dicho polímero una cantidad estabilizante y sinérgicamente eficaz de (A) un compuesto de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina o sus sales de adición de ácido o complejos con compuestos metálicos; y (B) un compuesto de tris-aryl-s-triazina. Se menciona el uso de ácido bencenofosfónico.

30 Se ha comprobado ahora de manera sorprendente que los productos de la invención, aunque presentan un carácter de tipo sal, son adecuados para la estabilización de polímeros, en particular para la estabilización de polímeros polares, tal como poliamida o poliéster. Además, los productos de la invención aportan una mejora en las propiedades de procesado, tales como capacidad de flujo durante la extrusión, moldeo por inyección o hilatura de fibras, así como una mejora en el color, brillo, calidad superficial y/o propiedades mecánicas del producto final.

35 El compuesto HALS (I) es 1,3-benzoldicarboxamida-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo) (suministrado comercialmente por Clariant como Nylostab® S-EED®).

40 El ácido órgano P (II) se elige del grupo consistente en ácido difenilfosfínico, ácido fenilfosfínico, ácido dietilfosfínico y ácido etilfosfínico.

Los productos de la invención se pueden preparar en una reacción de compuestos HALS (I) con uno o más ácidos 45 órgano P (II) en donde, dependiendo de la relación molar de los socios de la reacción y de las condiciones de reacción, se forman sales total o parcialmente amínicas de ácidos órgano P. Estas sales muestran en cierto grado una solubilidad considerablemente mayor en agua o alcoholes inferiores.

50 Los productos de la invención se pueden sintetizar en disolventes, preferentemente en agua o alcoholes inferiores, o bien se pueden sintetizar en estado fundido. Las soluciones obtenidas se pueden utilizar directamente o bien los productos pueden ser aislados por separación del disolvente. Los sólidos resultantes pueden ser empleados en un proceso posterior, opcionalmente después de realizar un acabado adicional.

55 La aplicación de los productos de la invención en polímeros de policondensación del tipo de poliamidas 6,6, PET o tipos similares, que se producen a partir de un diácido y un componente de di-amino- o un diol respectivamente, resulta particularmente ventajosa ya que los productos de la invención son dispersados fácil y homogéneamente en la mezcla de reacción durante la reacción de policondensación debido a su buena solubilidad. Por otro lado, los propios compuestos HALS son menos solubles debido a su carácter hidrófobo y, por tanto, son más difíciles de dispersar de forma homogénea.

60 Otros miembros del grupo de productos de la invención son más adecuados para utilizarse en el procesado de polímeros en estado fundido debido a su polaridad más baja. Se ha comprobado que las propiedades preferidas pueden ser influenciadas por la selección de los componentes (I) y (II) dentro de una amplia variedad.

65 Otro objeto de la invención consiste en las mezclas premanufacturadas de compuestos, las así llamadas “blends” (mezclas) en la industria de los materiales plásticos, consistentes en los componentes (I) y (II) en una relación molar seleccionada. Los productos de la invención se pueden formar así parcial o totalmente ya durante la preparación de tales mezclas, o bien durante la incorporación en la masa polímera, o bien durante la incorporación en los materiales de partida. Estos últimos pueden ser, por ejemplo, ϵ -caprolactama (para PA6), solución de sal de AH (para PA6.6) o precondensados a partir de diácidos y dioles (para poliéster).

ES 2 291 855 T3

Como ya conoce el experto en la materia, dichos productos o bien mezclas de tipo sales se pueden formar mediante el uso de compuestos HALS durante la policondensación y pueden desaparecer durante una policondensación continua.

- 5 Las mezclas premanufacturadas (blends) de la presente invención están bien definidas por relaciones molares seleccionadas. Las mismas se preparan mediante procedimientos técnicos aplicables también a gran escala, dependiendo ello de las condiciones de reacción. Dichas mezclas, que contienen las cantidades adecuadas de componentes (I) y (II) se pueden añadir al policondensado. Estas mezclas premanufacturadas se pueden obtener a partir de la masa fundida (técnicas de granulación por goteo, formación de pepitas, extrusión, etc), mediante compactación (compactadores de rodillos, formación de comprimidos, formación de briquetas, granulación por prensado, etc), mediante procesos de granulación (pulverización, granulación en lecho fluidificado, granulación en tambor, etc) o solo mediante una simple operación de mezclado.
- 10 10 Las mezclas premanufacturadas (blends) de la presente invención están bien definidas por relaciones molares seleccionadas. Las mismas se preparan mediante procedimientos técnicos aplicables también a gran escala, dependiendo ello de las condiciones de reacción. Dichas mezclas, que contienen las cantidades adecuadas de componentes (I) y (II) se pueden añadir al policondensado. Estas mezclas premanufacturadas se pueden obtener a partir de la masa fundida (técnicas de granulación por goteo, formación de pepitas, extrusión, etc), mediante compactación (compactadores de rodillos, formación de comprimidos, formación de briquetas, granulación por prensado, etc), mediante procesos de granulación (pulverización, granulación en lecho fluidificado, granulación en tambor, etc) o solo mediante una simple operación de mezclado.

15 Dependiendo de las necesidades, la relación molar de los grupos HALS a los grupos de ácido órgano P puede estar comprendida entre 1:99 y 99:1, con preferencia entre 40:60 y 60:40 y más preferentemente entre 45:55 y 55:45 y con suma preferencia la relación es equimolar (50:50).

20 Los polímeros preferidos para la aplicación de los productos de la invención son poliamidas, tales como poliamida 6, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 4.6, poliamida 6.6, poliamida 6.9, poliamida 6.10, poliamida 6.12, poliamida 12.12 y poliéster tal como poliéster a base de ácido tereftálico/alquildiol (por ejemplo, PET, PBT), poliéster alifático, poliéster aromático, poliéster cristal-líquido, polieteréster y policarbonatos, así como sus mezclas y copolímeros.

25 Los polímeros especialmente preferidos son poliamida 4.6, poliamida 6.6, poliamida 6, poliamida 11, poliamida 12, tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), policarbonato, sus copolímeros y mezclas.

30 La adición de los productos de la invención puede tener lugar antes o durante la preparación del polímero, así como durante las etapas de procesado adicionales. Los productos se pueden emplear como sólidos (polvo o mezcla), como soluciones (en disolventes inertes o reactivos), como mezcla madre o como un concentrado y, en el caso de compuestos que fluyen sin descomponerse, también como masas fundidas.

35 De particular ventaja es la adición de una forma de preparación que fluye libremente, tal como se obtiene, por ejemplo, en las técnicas con masa fundida (granulación por goteo, formación de pepitas, extrusión, etc), mediante compactación (compactadores de rodillos, formación de comprimidos, formación de briquetas, granulación en prensa, etc), o mediante procesos de granulación (pulverización, granulación en lecho fluidificado, granulación en tambor, etc). Estas formas manufaturadas también comprenden mezclas de los productos de la invención o mezclas con otros aditivos o colorantes para polímeros conocidos en la técnica ("blends"). Además de los productos de la invención, se pueden añadir otros aditivos o colorantes al polímero antes, simultáneamente o posteriormente, incluyendo también mezclas que contienen los productos de la invención.

40 Ejemplos de tales otros aditivos son foto-estabilizantes (otros compuestos HALS, absorbentes UV, atenuadores del estado excitado), estabilizantes del procesado a base de fósforo o azufre, antioxidantes (a base de fenoles o aminas), antiestáticos, agentes de nucleación, clarificadores, ignífugos, materiales de refuerzo (por ejemplo, cargas minerales, fibras de vidrio, esferas huecas de vidrio, fibras de carbón, materiales de refuerzo de escala nanométrica (por ejemplo, nanoarcillas, nanotubos de carbón), lubricantes, agentes antibloqueantes, colorantes (pigmentos y colorantes), etc.

En los siguientes ejemplos se ofrecen la producción y aplicación de los productos de la invención:

Ejemplo 1

50 *Síntesis de la sal a partir de Nylostab® S-EED® y ácido difenilfosfínico*

Se añaden 74,2 g de ácido difenilfosfínico a una suspensión de 75,3 g de Nylostab® S-EED® en 250 ml de etanol y se agita a 80°C durante 2 horas. El disolvente se separa bajo vacío y la torta de prensado cristalina incolora se seca a 80°C en vacío.

Ejemplos 2-3

Aplicación del compuesto de la invención en poliamidas

60 *Receta general para el procesado*

65 Los compuestos de la invención son homogeneizados de forma conjunta con el polvo de poliamida en una extrusionadora de un solo husillo Collin a la temperatura de uso mencionada. En ajustes constantes de la máquina, se registran la corriente del motor de la extrusionadora (equivalente a par motor), la presión en la boquilla, la temperatura de la masa así como el grado de producción.

ES 2 291 855 T3

Una corriente del motor más baja y/o una producción incrementada son datos importantes dado que los mismos tienen una influencia directa sobre los costes de producción. Una presión constante en la boquilla induce a buenas propiedades de admisión y alimentación y es de importancia para la producción reproducible de artículos de uso final tales como, por ejemplo, artículos de moldeo por inyección o fibras muy uniformes. Además, una presión incrementada induce menos daños en la poliamida a través de la destrucción de la cadena durante el proceso; el aditivo incorporado contribuye en este caso a la estabilidad del polímero.

Los resultados obtenidos en dicha aplicación se resumen en la siguiente tabla.

Ejemplo	Compuesto	Conc.	Polímero	Temperatura proceso	Corriente media motor [A]	Presión [bar]	Producción [kg/h]
2	Ninguno	0%	PA 6.6	270	$3,2 \pm 2,0$	$4,6 \pm 1,3$	2,34
3	Ejemplo 1	0,1%	PA 6.6	270	$2,8 \pm 0,4$	$6,6 \pm 1,3$	3,46

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 291 855 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Productos de reacción de tipo sales o mezclas premanufacturadas de compuestos, que comprenden un componente (I) 1,3-benzoldicarboxamida-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo) y un componente (II) seleccionado del grupo consistente en ácido difenilfosfínico, ácido fenilfosfínico, ácido dietilfosfínico y ácido etilfosfínico.
- 10 2. Productos de reacción de tipo sales o mezclas premanufacturadas según la reivindicación 1, en donde ambos componentes (I) y (II) están presentes en una relación molar de 1:99 a 99:1.
- 15 3. Procedimiento para la preparación de productos de reacción de tipo sales o mezclas premanufacturadas, según la reivindicación 1, en donde el componente (I) se hace reaccionar o se mezcla con un componente (II).
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en donde se obtiene una combinación del componente (I) y del componente (II) a partir de la masa fundida, por compactación, por procesos de granulación o solo mediante una simple operación de mezcla.
5. Uso de productos de reacción de tipo sales o mezclas premanufacturadas según la reivindicación 1 para la estabilización de polímeros contra la degradación por la luz o el calor.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65