

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 069**

51 Int. Cl.:

**C07D 201/02** (2006.01)

**C08G 69/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2011 E 11168080 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2013 EP 2530074**

54 Título: **Nueva composición para la preparación de poliamidas coladas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.01.2014**

73 Titular/es:

**RHEIN CHEMIE RHEINAU GMBH (100.0%)  
Düsseldorfer Strasse 23-27  
68219 Mannheim, DE**

72 Inventor/es:

**LAUFER, WILHELM, DR.;  
BECHEM, BENJAMIN, DR. y  
PALZER, ANDRE**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 439 069 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

Nueva composición para la preparación de poliamidas coladas

5 La presente invención se refiere a nuevas composiciones para la preparación de poliamidas coladas.

Las poliamidas coladas son especialmente poliamidas de alto peso molecular. En la preparación de poliamidas coladas se cuele una lactama junto con al menos un catalizador y al menos un activador en un molde y se polimeriza de manera aniónica. Los compuestos de partida presentes en el molde polimerizan a este respecto en general con la acción de calor. A este respecto se genera un material homogéneo, que supera en cuanto a la cristalinidad a las poliamidas extruidas.

Las poliamidas coladas son adecuadas como plásticos termoplásticos para la fabricación de elementos constructivos complejos. A diferencia de muchos otros materiales termoplásticos, no tienen que fundirse, sino que se generan mediante una polimerización aniónica sin presión de una lactama en un molde a de 120 a 160 °C ya en pocos minutos. A este respecto, todos los procedimientos de colada conocidos, tales como colada vertical, colada de rotación y centrifugada. Como producto final se obtienen en cada caso piezas moldeadas de una poliamida cristalina, de alto peso molecular, que se caracteriza por un bajo peso, una alta capacidad de carga mecánica, propiedades de deslizamiento muy adecuadas y una excelente resistencia a productos químicos y que presenta, dado que los moldes no se llenan a presión, sólo bajas tensiones internas. Las poliamidas coladas pueden aserrarse, taladrarse, fresarse, amolarse, soldarse y estamparse o lacarse; además de moldes huecos complejos, a partir de este polímero se fabrican por ejemplo también rodillos para ascensores para personas y productos semiacabados, tales como por ejemplo tubos, barras y placas para la construcción de maquinaria y la industria automovilística.

La preparación de piezas de poliamida colada, a partir de masas fundidas de lactama de baja viscosidad y un catalizador así como un activador mediante la denominada polimerización aniónica activada, es en sí conocida. Para este fin se preparan por separado una de otra habitualmente dos mezclas de catalizador y lactama o activador y lactama en forma de una masa fundida líquida poco antes de la polimerización, se mezclan entre sí inmediatamente y a continuación se polimerizan en el molde de colada. Esto garantizará que, previamente, no se produzca ninguna reacción indeseada.

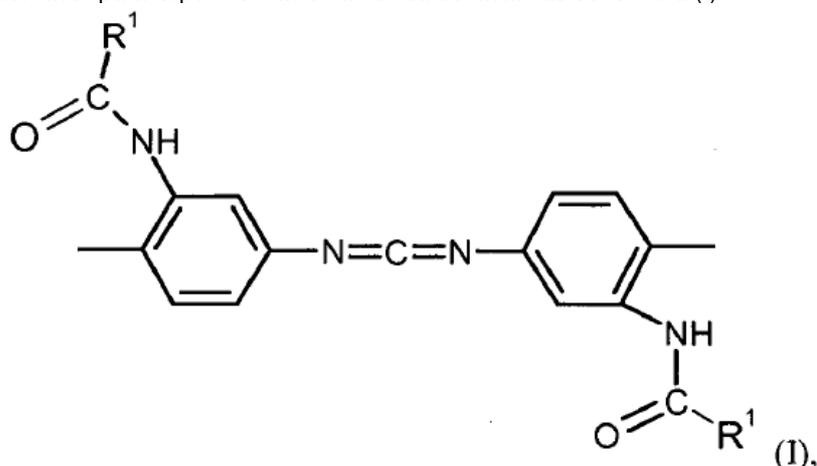
Las composiciones conocidas en el estado de la técnica tienen las desventajas de que incluyen, o bien activadores sólidos con baja actividad o bien poliisocianatos líquidos que contienen disolvente.

Un objetivo de la presente invención consiste por lo tanto en proporcionar composiciones que no presenten las desventajas del estado de la técnica.

40 Sorprendentemente se encontró entonces que composiciones, que contienen

a) al menos una lactama y

b) al menos un activador para la polimerización aniónica de lactamas de fórmula (I)



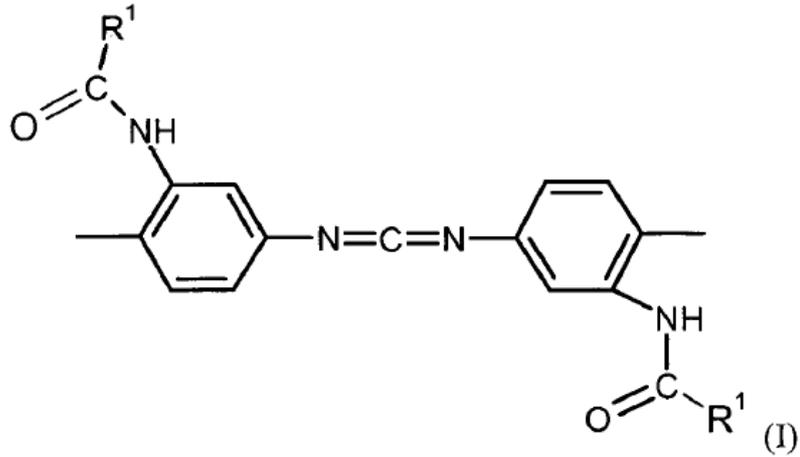
45 con R1 = lactama, preferentemente caprolactama, no presentan las desventajas del estado de la técnica.

Por lo tanto, son objeto de la presente invención composiciones, que contienen

a) al menos una lactama y

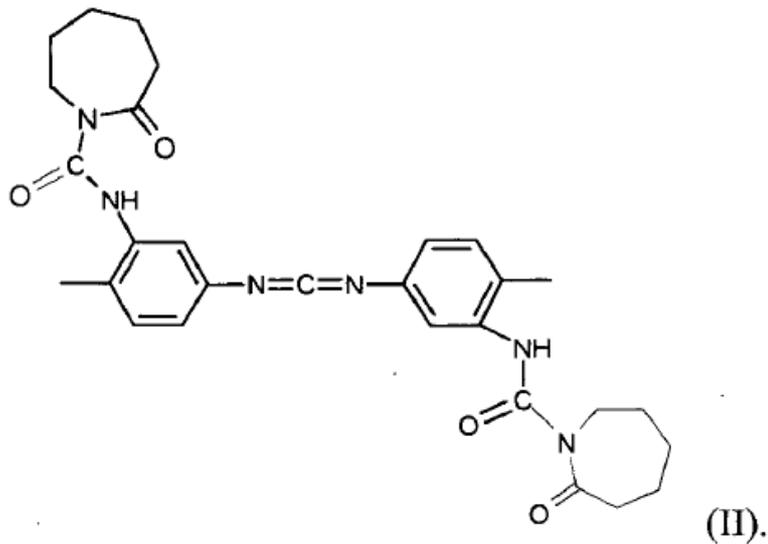
b) al menos un activador para la polimerización aniónica de lactamas, tratándose en el caso del activador de un compuesto de fórmula (I)

5



con R1 = lactama, preferentemente caprolactama.

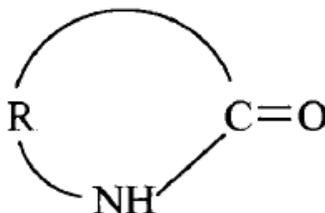
10 En una forma de realización preferida adicional de la invención, en el caso del activador se trata de un compuesto de fórmula (II)



15 En el caso de los activadores se trata preferentemente de compuestos, que pueden obtenerse mediante reacción de N,N'-bis(3-isocianato-4-metilfenil)carbodiimida con caprolactama de acuerdo con el procedimiento habitual para el experto.

20 Preferentemente la preparación tiene lugar en presencia de un disolvente tal como por ejemplo bencina, o alquilbencenos, tales como por ejemplo tolueno o xileno.

Como lactama en el sentido de la invención pueden utilizarse compuestos de fórmula general (III)



5 en la que R representa un grupo alquileo con 3 a 13 átomos de carbono. Preferentemente a este respecto se trata de caprolactama y/o laurilactama. Éstas se encuentran comercialmente disponibles por ejemplo en la empresa Lanxess Deutschland GmbH.

Los compuestos mencionados anteriormente son habituales en el comercio y pueden obtenerse por ejemplo en la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH o en la empresa Bayer MaterialScience AG.

10 En una forma de realización adicional de la invención, la composición contiene adicionalmente al menos un catalizador, seleccionado del grupo halogenuro de lactama-magnesio, dilactamato de alcalino-aluminio, lactamato de alcalino y/o alcalinotérreo. Se prefiere especialmente a este respecto caprolactamato de sodio.

15 Los catalizadores mencionados anteriormente son habituales en el comercio y pueden obtenerse por ejemplo en la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH o en la empresa KatChem spol.s.r.o.

En una forma de realización adicional de la invención, la composición comprende los siguientes porcentajes de a) a c),

20 a) del 94 al 99,9 % de al menos una lactama,

b) del 0,1 al 5 %, preferentemente del 0,2 al 2 %, de manera especialmente preferente del 0,2 al 0,8 %, de al menos un activador y

25 c) del 0 al 5 % de al menos un catalizador, ascendiendo la suma de los componentes al 100 %.

En el caso de los datos de porcentaje se trata de % en peso

30 En una forma de realización adicional de la invención, la composición de acuerdo con la invención contiene aún aditivos adicionales, tales como modificadores de la resistencia al impacto, tales como por ejemplo copolímeros de polieteramina, fibras de vidrio, fibras de vidrio sin fin, fibras de carbono, fibras de aramida y/o adyuvantes de procesamiento, tales como por ejemplo polioles de alto peso molecular, espesantes, tales como por ejemplo Aerosil, estabilizadores UV y termoestabilizadores, mejoradores de la conductividad, tales como por ejemplo negros de humo y grafitos, líquidos iónicos, sustancias de marcaje y/o pinturas.

35 Objeto de la presente invención es además un procedimiento para la preparación de poliamidas coladas, llevándose los componentes a) y b) y dado el caso c) de la composición de acuerdo con la invención como masa fundida a temperaturas de 80 a 160 °C para la polimerización.

40 En los casos en los que la composición de acuerdo con la invención contiene aún aditivos adicionales, éstos pueden añadirse antes y/o durante la polimerización.

La cantidad de aditivos se determina por el fin de uso y por lo tanto puede variarse de forma aleatoria.

45 La polimerización tiene lugar de acuerdo con los procedimientos conocidos por el experto, tal como se describe por ejemplo en Kunststoffhandbuch, vol. 3/4, Technische Thermoplaste, Hanser Fachbuch, páginas 413 - 430. A este respecto la mezcla se agita preferentemente. Para ello pueden utilizarse unidades de mezclado, tales como por ejemplo tanques de agitación.

50 Un objeto adicional de la presente invención es el uso de composición de acuerdo con la invención para la preparación de poliamidas coladas.

55 Las composiciones de acuerdo con la invención mencionadas anteriormente se utilizan preferentemente como sustitución de metal, por ejemplo en la industria automovilística, en la producción de piezas electrotécnicas y para fines electrónicos, para la preparación de placas, barras, tubos, ruedas de polea, poleas portacable, ruedas dentadas y cojinetes y/o para la fabricación de recipientes.

El marco de la invención recoge todas las definiciones restantes anteriores, expuestas a continuación en general o

mencionadas en campos preferidos, índices, parámetros y explicaciones entre sí, es decir, también entre los campos respectivos y campos preferidos en cualquier combinación.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar la invención, sin, a este respecto actuar de manera limitante.

5

**Ejemplos de realización:**

Reactivos:

10 Caprolactama seca (EP > 69 °C) de la empresa Lanxess Deutschland GmbH.

Como catalizador se utiliza: Addonyl® Kat NL de Rhein Chemie Rheinau GmbH, aproximadamente el 18 % de caprolactamato de sodio en caprolactama.

15 Como activadores se utilizan:

1) N,N'-bis(3-isocianato-4-metilfenil)carbodiimida bloqueada con caprolactama de acuerdo con la fórmula (II) (de acuerdo con la invención) véase el ejemplo 1,

20 2) Addonyl® 8108: disolución de poliisocianato alifática, comercialmente disponible en la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH, véase el ejemplo 2,

3) Brüggolen® C20 P: hexametilendiisocianato bloqueado con caprolactama en caprolactama, comercialmente disponible de la empresa Brüggemann GmbH, véase el ejemplo 3,

25 4) N,N'-bis(3-isocianato-4-metilfenil)carbodiimida: carbodiimida monomérica a base de diisocianato de 2,4-toluileno, véase el ejemplo 4,

30 5) Stabaxol® P: policarbodiimida aromática a base de 1,3,5-triisopropil-2,4-diisocianatobenceno, véase el ejemplo 5,

6) Addolink® TT: TDI-uretdiona dimérica, véase el ejemplo 6.

**Aparatos:**

35

Los instrumentos usados para la preparación de la masa fundida consistían en:

- 2 matraces de dos bocas (500 ml) calentados en baño de aceite
- 2 agitadores KPG con manguito
- 2 cúpulas gasíferas en cada caso 1 con y 1 sin llave
- 1 bomba de vacío con trampa fría y manómetro.

40

Los instrumentos usados para la medición de la temperatura consistían en:

- Aparato de medición de la temperatura, por ejemplo Testo 175-T3 con IR-Serial Interface
- Termoalambre para permanecer en la muestra endurecida
- Vaso de precipitados de 600 ml (molde alto) y una
- Calefacción para el vaso de precipitados (Metallblock, baño de aceite).

50 **Realización y medición:**

El matraz A se cargó con 196,8 g de caprolactama y activador, el matraz B con 192 g de caprolactama y 8 g de catalizador NL-Neu.

55 Las masas fundidas de los matraces A y B se prepararon a 122 °C (± 2 °C) en un baño de aceite a vacío (<15 mbar) durante 20 minutos.

Después de airear con nitrógeno se reunieron los componentes del matraz A y el matraz B en un matraz de dos bocas, se agitaron brevemente y se transfirieron al vaso de precipitados de 600 ml.

60

La temperatura del molde (vaso de precipitados) ascendía a 160 °C. El tiempo de polimerización ascendía por regla general a de 10 a 20 minutos.

La tabla 1 muestra los resultados.

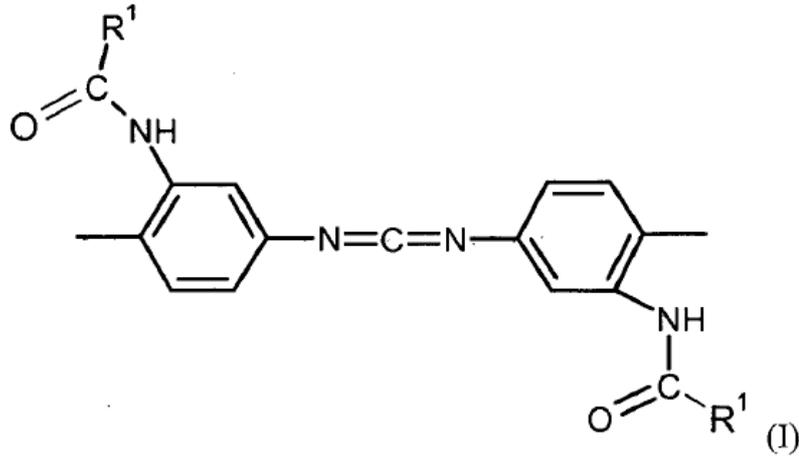
<b>Activador</b>	<b>Ejemplo 1</b> (según la invención)	<b>Ejemplo 2</b> (comp.)	<b>Ejemplo 3</b> (comp.)	<b>Ejemplo 4</b> (comp.)	<b>Ejemplo 5</b> (comp.)	<b>Ejemplo 6</b> (comp.)
<b>0,8 % en peso</b>	Colada-PA*	Colada-PA	Colada-PA	Sin colada-PA	Colada-PA	Colada-PA
<b>0,5 % en peso</b>	Colada-PA	Colada-PA	Colada-PA		Sin colada-PA	Sin colada-PA
<b>0,3 % en peso</b>	Colada-PA	Colada-PA	Sin colada-PA			
<b>0,2 % en peso</b>	Colada-PA	Colada-PA				
<b>0,1% en peso</b>	Colada-PA**	Sin colada-PA				
* Preparación de piezas de poliamida colada satisfactoria						
** Sin polimerización o polimerización incompleta						

5 Los ejemplos muestran que la composición de acuerdo con la invención permite también, a concentraciones de activador muy bajas, la preparación de piezas de poliamida colada. Resultados adecuados de forma similar pueden conseguirse únicamente con el uso de disoluciones de poliisocianato como componente de activador. Sin embargo, éstas tienen la desventaja de contener disolvente.

REIVINDICACIONES

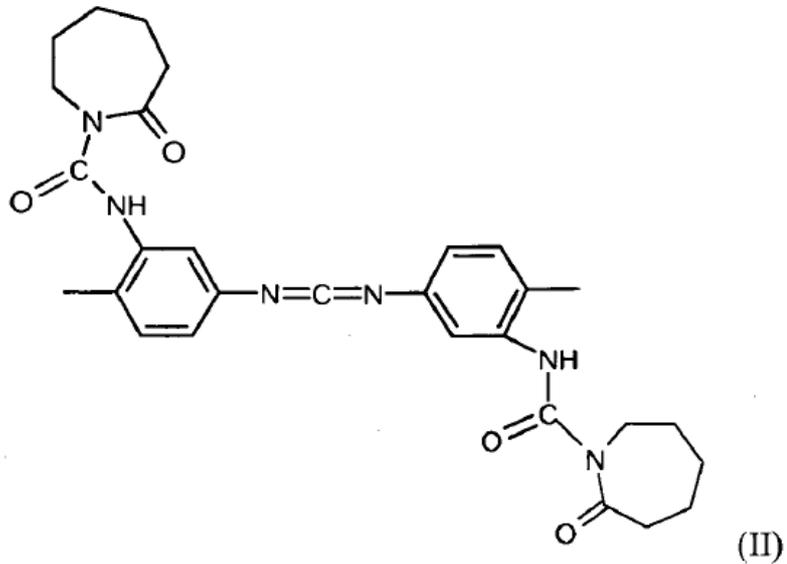
1. Composición, que contiene

- 5 a) al menos una lactama y  
 b) al menos un activador para la polimerización aniónica de lactamas, **caracterizada por que** en el caso del activador se trata de un compuesto de fórmula (I)

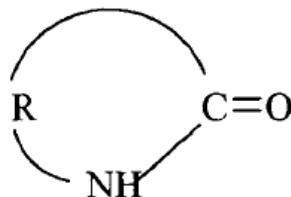


10 con R1 = lactama, preferentemente caprolactama.

2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** en el caso del activador se trata de un compuesto de fórmula (II)



15 3. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada por que** en el caso de la lactama se trata de un compuesto de fórmula general (III)



20 en la que R representa un grupo alquileo con 3 a 13 átomos de carbono.

4. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** ésta contiene adicionalmente al menos un catalizador seleccionado del grupo de halogenuro de lactama-magnesio, dilactamato de

alcalino-aluminio, lactamato de alcalino y/o alcalinotérreo.

5. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** ésta presenta la siguiente composición:

5

- a) del 94 al 99,9 % de al menos una lactama,
- b) del 0,1 al 5 % de al menos un activador y
- c) del 0 al 5 % de al menos un catalizador, ascendiendo la suma de los componentes a) a c) al 100 %.

10 6. Procedimiento para la preparación de poliamidas coladas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** los componentes a) y b) y dado el caso c) de la composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5 como masa fundida se llevan a temperaturas de 80 a 160 °C para la polimerización.

15 7. Uso de la composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5 para la preparación de poliamidas coladas.