

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 601**

51 Int. Cl.:

C08G 69/18 (2006.01)

C08G 69/16 (2006.01)

C08G 69/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2014** **E 14167193 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.09.2015** **EP 2801588**

54 Título: **Composiciones que contienen N-acetilcaprolactama, su preparación y su uso para la preparación de poliamidas de colada**

30 Prioridad:

07.05.2013 EP 13166722

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

20.11.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LAUFER, WILHELM;
PALZER, ANDRÉ y
WENZEL, VOLKER

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 551 601 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

Composiciones que contienen N-acetilcaprolactama, su preparación y su uso para la preparación de poliamidas de colada

La presente invención se refiere a nuevas composiciones, a su preparación y a su uso para la preparación de poliamidas de colada.

Las poliamidas de colada son especialmente poliamidas de alto peso molecular. En la preparación de poliamidas de colada se vierte una lactama junto con al menos un catalizador y al menos un activador en un molde y entonces en este molde se polimeriza aniónicamente. Los compuestos de partida que se encuentran en el molde polimerizan a este respecto en general con la acción de calor. A este respecto se produce un material homogéneo que supera a las poliamidas extruidas en cuanto a la cristalinidad.

Las poliamidas de colada son adecuadas como plásticos termoplásticos para la fabricación de piezas complejas. Éstas no deben fundirse a diferencia de muchos otros termoplásticos, sino que se producen mediante una polimerización aniónica sin presión de una lactama en un molde a de 120 °C a 160 °C ya en pocos minutos. A este respecto pueden usarse todos los procedimientos de colada conocidos, tales como colada vertical, colada por rotación y colada centrifugada. Como producto final se obtienen respectivamente piezas moldeadas de una poliamida cristalina de alto peso molecular, que se caracteriza por un bajo peso, una alta capacidad de carga mecánica, muy buenas propiedades de deslizamiento y una excelente estabilidad frente a productos químicos y que presenta (dado que los moldes no se llenan a presión) sólo bajas tensiones internas. Las poliamidas de colada pueden cortarse con sierra, perforarse, fresarse, lijarse, soldarse e imprimirse o lacarse; además de formas huecas complejas se fabrican a partir de este polímero por ejemplo también rodillos para ascensores y productos semiacabados, tales como por ejemplo tubos, barras y placas para la construcción de máquinas y la industria automovilística.

La fabricación de piezas de poliamida de colada, partiendo de masas fundidas de lactama de baja viscosidad y un catalizador así como un activador mediante la denominada polimerización aniónica activada, se conoce en sí. Para este fin se preparan de manera separada una de otra habitualmente dos mezclas de catalizador y lactama o activador y lactama en forma de masa fundida líquida nuevamente antes de la polimerización, se mezclan directamente entre sí y a continuación se polimerizan en el molde de colada, (por ejemplo Vieweg, Müller; Kunststoff-Handbuch volumen VI, páginas 42 - 60, Carl Hansa Verlag, München, 1966). Esto debe garantizar que no se produzca previamente ninguna reacción indeseada.

El documento EP 2 447 301 A1 da a conocer poliamidas de colada que se preparan sin disolvente con una mezcla de activador de caprolactama y biuret de HDI y caprolactama/caprolactamato de Na. El documento EP 2 447 301 A1 no da a conocer ninguna acetil-lactama como parte constituyente de la mezcla de activador.

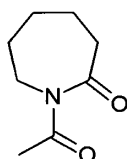
Los activadores conocidos en el estado de la técnica tienen los inconvenientes de que éstos incluyen o bien activadores sólidos que han de dosificarse de manera costosa o poliisocianatos líquidos en disolventes perturbadores.

Por consiguiente el objetivo de la presente invención consistía en facilitar composiciones que no presentaran los inconvenientes del estado de la técnica, concretamente que no necesitaran disolventes adicionales, sin embargo se encontraran en forma líquida y debido a ello pudieran dosificarse fácilmente. Además deben disponer éstas de una alta reactividad.

Sorprendentemente se encontró ahora que composiciones que contienen N-acetilcaprolactama y al menos un poliisocianato a base de hexametildiisocianato (HDI) cumplen este objetivo y pueden usarse como activadores eficaces. Éstas no necesitan disolventes adicionales, tales como por ejemplo N-metil-, N-etil-pirrolidonas o caprolactona.

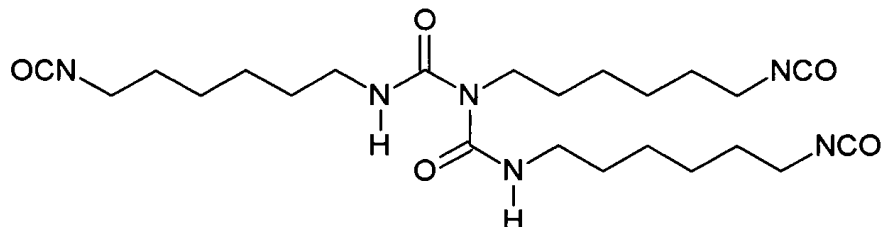
Por tanto son objeto de la presente invención composiciones que contienen

a) N-acetilcaprolactama



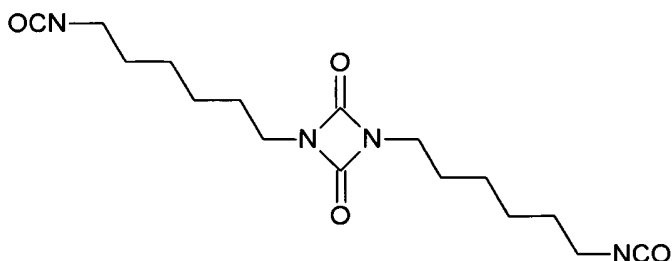
y

b) al menos un poliisocianato a base de hexametildiisocianato (HDI) y/o dado el caso poliisocianato bloqueado con lactama, preferentemente poliisocianato bloqueado con caprolactama a base de hexametildiisocianato (HDI) seleccionado del grupo biuret de HDI, uretdiona de HDI, isocianurato de HDI y/o alofanato de HDI. En el caso de biuret de HDI se trata preferentemente de un compuesto de fórmula (I)



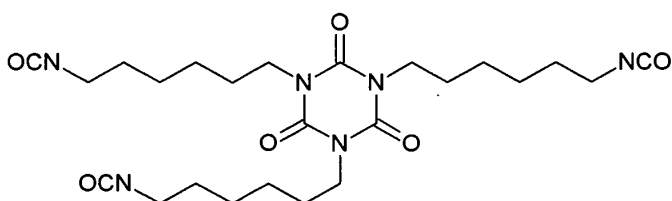
El compuesto mencionado anteriormente de fórmula (I) es habitual en el comercio y puede obtenerse por ejemplo por la empresa Bayer MaterialScience AG con el nombre comercial Desmodur® N3200.

En el caso de la uretdiona de HDI en el sentido de la invención se trata preferentemente de un compuesto de fórmula (II)



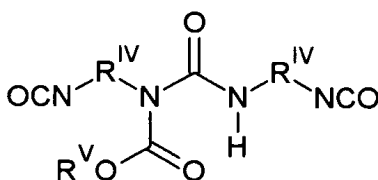
El compuesto mencionado anteriormente de fórmula (II) es habitual en el comercio y puede obtenerse por ejemplo por la empresa Bayer MaterialScience AG con el nombre comercial Desmodur® N3400.

En el caso del isocianurato de HDI en el sentido de la invención se trata preferentemente de un compuesto de fórmula (III)



El compuesto mencionado anteriormente de fórmula (III) es habitual en el comercio y puede obtenerse por ejemplo por la empresa Bayer MaterialScience AG.

En el caso del alofanato de HDI en el sentido de la invención se trata de compuestos de fórmula (IV)



en la que R^{IV} significa -(CH₂)₆- y R^V corresponde a alquilo C₁-C₆.

Los compuestos mencionados anteriormente de fórmula (IV) son habituales en el comercio y pueden obtenerse por la empresa Bayer MaterialScience AG.

En una forma de realización preferente de la presente invención, los poliisocianatos a base de hexametildiisocianato (HDI) están bloqueados con caprolactama.

Sin embargo puede prepararse HDI-poliisocianato bloqueado con caprolactama también *in situ* en la N-acetilcaprolactama. A este respecto, la proporción de N-acetilcaprolactama con respecto a HDI-poliisocianato bloqueado con caprolactama asciende a de 50:50 a 20:80, preferentemente de 40:60 a 30:70.

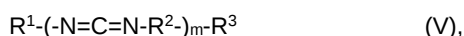
- 5 Para la preparación *in situ* de la composición de acuerdo con la invención con el HDI-poliisocianato bloqueado con caprolactama se disuelve preferentemente la caprolactama como masa fundida o en forma sólida (escamas o pastillas) en N-acetilcaprolactama y se hace reaccionar a temperaturas de 50 - 120 °C, preferentemente de 60 - 90 °C, de manera especialmente preferente de 70 - 80 °C, con el poliisocianato preferentemente con bajo exceso de caprolactama. A este respecto se calienta previamente el poliisocianato preferentemente a temperaturas de 30 - 80 °C, de manera especialmente preferente de 40 - 60 °C y se dosifica a la solución de caprolactama/N-acetilcaprolactama.

En el caso de N-acetilcaprolactama se trata igualmente de un compuesto habitual en el comercio.

- 15 En una forma de realización preferente de la presente invención, la composición contiene al menos un captador de ácido.

Como captador de ácido se prefieren epóxidos y/o carbodiimidas.

- 20 Las carbodiimidas en el sentido de la invención son preferentemente compuestos de fórmula (V)



en la que

- 25 m corresponde a un número entero de 1 a 10,
 $R^1 = -R^2-NCO$, $-R^2-NHCONHR^4$, $-R^2-NHCONR^4R^5$ o $-R^2-NHCOOR^6$,
 $R^2 =$ alquileo C_1-C_{18} , cicloalquileo C_5-C_{18} , arileno y/o aralquileo C_7-C_{18} y
 $R^3 = -NCO$, $-NHCONHR^4$, $-NHCONR^4R^5$ o $-NHCOOR^6$,
 30 siendo en R^1 independientemente entre sí R^4 y R^5 iguales o distintos y representando un resto alquilo C_1-C_6 , un resto cicloalquilo C_6-C_{10} o un resto aralquilo C_7-C_{18} y teniendo R^6 uno de los significados de R^2 o significando $-(CH_2)_l-(O-(CH_2)_k-O)_g-R^7$,
 con $l = 1-3$, $k = 1-3$, $g = 0-12$ y
 $R^7 = H$ o alquilo C_1-C_4 .

- 35 Igualmente pueden usarse también mezclas de carbodiimidas de fórmula (V).

Los epóxidos en el sentido de la invención son preferentemente glicidiléter, preferentemente glicerolglicidiléter, que puede obtenerse comercialmente con el nombre Glycidylether GE 100 de la empresa Raschig GmbH.

- 40 En una forma de realización preferente de la presente invención, la proporción de N-acetilcaprolactama con respecto a poliisocianato a base de hexametilendiisocianato (HDI) asciende a de 1:1 a 1:4.

En una forma de realización preferente de la presente invención, la proporción de captador de ácido asciende a del 0,1 - 2 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,5 - 1 % en peso, con respecto a la composición.

- 45 Es objetivo de la presente invención además un procedimiento para la preparación de la composición de acuerdo con la invención, según lo cual se mezcla N-acetilcaprolactama con un poliisocianato a base de hexametilendiisocianato (HDI) en la proporción de 50:50 a 20:80, preferentemente en la proporción de 40:60 a 30:70, dado el caso en presencia de carbodiimida y/o epóxido, a temperaturas de 20 a 60 °C.

- 50 En otra forma de realización preferente de la presente invención se usa un HDI-poliisocianato bloqueado con caprolactama.

- 55 Además es objetivo de la presente invención preferentemente un procedimiento para la preparación de la composición de acuerdo con la invención con el HDI-poliisocianato bloqueado con caprolactama preparado debido a que la preparación del HDI-poliisocianato bloqueado con caprolactama se realiza *in situ* en la N-acetilcaprolactama. A este respecto, la proporción de N-acetilcaprolactama con respecto a HDI-poliisocianato bloqueado con caprolactama asciende a de 50:50 a 20:80, preferentemente de 40:60 a 30:70.

- 60 Para la preparación *in situ* de la composición de acuerdo con la invención con el HDI-poliisocianato bloqueado con caprolactama se disuelve preferentemente la caprolactama como masa fundida o en forma sólida (escamas o pastillas) en N-acetilcaprolactama y se hace reaccionar a temperaturas de 50 - 120 °C, preferentemente de 60 - 90 °C, de manera especialmente preferente de 70 - 80 °C, con el poliisocianato preferentemente con bajo exceso de caprolactama. A este respecto se calienta previamente el poliisocianato preferentemente a temperaturas de 30 - 80 °C, de manera especialmente preferente de 40 - 60 °C y se dosifica a la solución de caprolactama/N-acetilcaprolactama.

Es además objetivo de la presente invención el uso de la composición de acuerdo con la invención para la polimerización de lactamas, preferentemente de caprolactama para la fabricación de piezas de poliamida de colada.

La polimerización se realiza a este respecto preferentemente de acuerdo con los procedimientos descritos en Kunststoffhandbuch, volumen 3/4, Technische Thermoplaste, Hanser Fachbuch, páginas 413 - 430.

En otra realización de la presente invención puede realizarse la polimerización según un procedimiento de conformación adecuado, preferentemente procedimiento de moldeo por inyección, procedimiento de colada vertical o procedimiento de colada por rotación. Se prefiere especialmente una polimerización según el procedimiento de moldeo por inyección.

Las composiciones de acuerdo con la invención mencionadas anteriormente se usan preferentemente para la preparación de productos de plástico usados como sustituto de metal, preferentemente en la industria automovilística, en la producción de piezas electrotécnicas, para la fabricación de placas, barras, tubos, poleas de cable, rodillos de cable, ruedas dentadas y cojinetes y/o para la fabricación de recipientes.

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

Ejemplos de realización:

Reactivos:

caprolactama seca (EP > 69 °C) de la empresa Lanxess Deutschland GmbH

Addonyl® Kat NL de Rhein Chemie Rheinau GmbH, aproximadamente el 18 % de caprolactamato de sodio en caprolactama.

activador Addonyl® 8108, un biuret de hexametilen-diisocianato (HDI), el 70 % en N-etilpirrolidona, que puede obtenerse comercialmente por Rhein Chemie Rheinau GmbH,

activador I, un biuret de hexametilen-diisocianato (HDI) bloqueado con caprolactama,

CDI I: Stabaxol ® I TCC, carbodiimida aromática monomérica, que puede obtenerse comercialmente por Rhein Chemie Rheinau GmbH,

Desmodur® N3200, un biuret de hexametilen-diisocianato (HDI) de la empresa Bayer MaterialScience AG,

N-acetilcaprolactama, en dos calidades:

Calidad I: pureza de al menos el 98 %, que puede obtenerse comercialmente por Fluka Sigma Aldrich,

Calidad II: calidad I con una proporción de aproximadamente el 2 % en peso de ácido acético residual.

Aparatos:

El dispositivo usado para el procesamiento en fundido estaba constituido por:

- 2 matraces de tres cuellos (500 ml) calentados en un baño de aceite
- 2 agitadores KPG con manguito
- 2 capas gasíferas en cada caso 1 con y 1 sin llave
- 1 bomba de vacío con trampa de congelación y manómetro.

El dispositivo usado para la medición de la temperatura estaba constituido por:

- aparato medidor de la temperatura Testo 175-T3 con interfaz IR-serial
- alambre para termopares para permanecer en la muestra curada
- vaso de precipitados de 600 ml (forma alta) y una
- dispositivo de calentamiento para el vaso de precipitados (bloque metálico, baño de aceite).

Ejemplo 1

Realización y medición:

Se alimentó el matraz A con 196,8 g de caprolactama y 3,2 g de activador, tal como se indica en la siguiente tabla y se alimentó el matraz B con 192 g de caprolactama y 8 g de catalizador Addonyl® Kat NL.

Las masas fundidas de los matraces A y B se procesaron a 110 - 130 °C (± 2 °C) en un baño de aceite a vacío (<15 mbar) durante 20 minutos.

5 Tras airear con nitrógeno se combinaron los componentes del matraz A y matraz B en un matraz de tres cuellos, se agitaron brevemente y se transfirieron al vaso de precipitados de 600 ml.

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

Activador en matraz A	Ejemplo	Tiempo de aplicación (s)	Viscosidad	Activador disuelto en disolvente
Desmodur® N3200 y N-acetilcaprolactama (70:30)	Erf 1	460	180	no
activador I y N-acetilcaprolactama (60:40)	Erf 2	460	90	no
activador I preparado "in situ" en N-acetilcaprolactama (60:40)	Erf 3	460	90	no
Addonyl® 8108	V1	380	120	sí
N-acetilcaprolactama (calidad I)	V2	650	4	no
activador I	V3	270	26000	no
ejemplo comparativo = V., de acuerdo con la invención = erf.				

10

Activador en matraz A	Ejemplo	Tiempo de aplicación (s)	Viscosidad	Activador disuelto en disolvente
N-acetilcaprolactama (calidad II)	V4	>1000 (no puede determinarse)	4	no
N-acetilcaprolactama (calidad II) + 2 % de CDII	V5	800	4	no
ejemplo comparativo = V., de acuerdo con la invención = Erf.				

15

En el ejemplo de acuerdo con la invención Erf 1, que se deriva de la composición de acuerdo con la invención, según lo cual se mezcla N-acetilcaprolactama con un poliisocianato a base de hexametildiisocianato (HDI), es claramente evidente que con 460 s se consiguió un tiempo de aplicación rápido. Además, la viscosidad es baja de modo que se garantiza una buena dosificación y pueda prescindirse así de disolver activadores en un disolvente adicional.

20

Pudo mostrarse que en el ejemplo de acuerdo con la invención Erf 2, que se ha derivado de la composición de acuerdo con la invención con el HDI-poliisocianato bloqueado con caprolactama, se consiguió con 460 s un tiempo de aplicación rápido. Al mismo tiempo, la viscosidad es baja con 90 mPas, de modo que se garantiza una buena dosificación y además pueda prescindirse de disolver los activadores en un disolvente adicional.

25

Si se usa únicamente N-acetilcaprolactama como activador, entonces debido al tiempo de aplicación más lento de 650 s (ejemplo comparativo V2), se produce un inconveniente en el procesamiento en comparación con los ejemplos de acuerdo con la invención.

30

Si se usa únicamente activador I, entonces debido a la alta viscosidad de 26000 mPas es posible sólo un procesamiento claramente dificultado (ejemplo comparativo V3).

Además pudo mostrarse en el ejemplo de acuerdo con la invención (Erf 3) que la composición de acuerdo con la invención con el HDI-poliisocianato bloqueado con caprolactama, en la que la preparación del HDI-poliisocianato bloqueado con caprolactama se realiza *in situ* en N-acetilcaprolactama, garantiza igualmente un procesamiento óptimo mediante breves tiempos de aplicación, una baja viscosidad y la renuncia a un disolvente adicional.

35

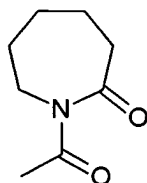
En el ejemplo comparativo V4 se mostró que la calidad del activador N-acetilcaprolactama tiene una influencia sobre el tiempo de aplicación. Este tiempo de aplicación se ralentiza hasta claramente por encima de 1000 s con el uso de la calidad II (correspondiente a una calidad técnica), que contiene en comparación con la calidad I aún aproximadamente el 2 % de ácido acético residual. Este inconveniente pudo relativizarse, tal como pudo mostrarse en el ejemplo V5, mediante el uso de una carbodiimida como captador de ácido.

40

REIVINDICACIONES

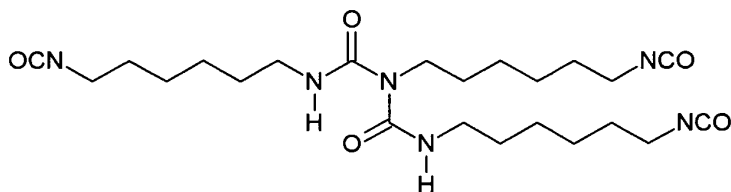
1. Composiciones que contienen

5 a) N-acetilcaprolactama

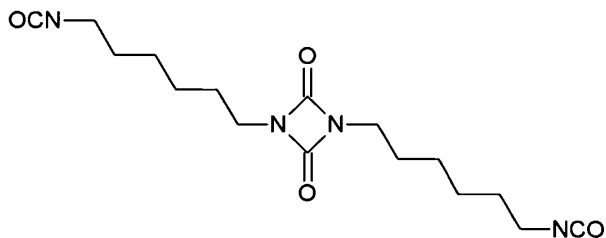


10 y
b) al menos un poliisocianato a base de hexametilendiisocianato (HDI) y/o dado el caso poliisocianato bloqueado con caprolactama a base de hexametilendiisocianato (HDI) seleccionado del grupo de biuret de HDI, uretdiona de HDI, isocianurato de HDI y/o alofanato de HDI.

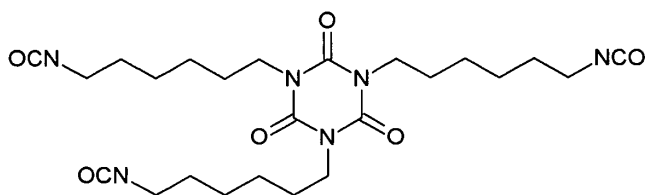
15 2. Composiciones según la reivindicación 1, **caracterizadas por que** en el caso del biuret de HDI se trata de un compuesto de fórmula (I)



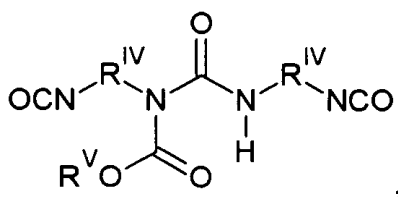
20 en el caso de la uretdiona de HDI se trata de un compuesto de fórmula (II)



en el caso del isocianurato de HDI se trata de un compuesto de fórmula (III)



25 y en el caso del alofanato de HDI se trata de un compuesto de fórmula (IV)



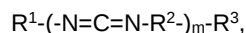
30 en la que R^{IV} significa -(CH₂)₆- y R^V corresponde a alquilo C₁-C₆.

3. Composiciones según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizadas por que** el poliisocianato a base de hexametildiisocianato (HDI) está bloqueado con caprolactama.

4. Composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas por que** contienen adicionalmente captador de ácido.

5. Composiciones según la reivindicación 4, **caracterizadas por que** en el caso del captador de ácido se trata de epóxidos y/o carbodiimidas.

6. Composiciones según la reivindicación 5, **caracterizadas por que** en el caso de las carbodiimidas se trata de compuestos de fórmula (V)



en la que

m corresponde a un número entero de 1 a 10,

$R^1 = -R^2-NCO$, $-R^2-NHCONHR^4$, $-R^2-NHCONR^4R^5$ o $-R^2-NHCOOR^6$,

$R^2 =$ alquileo C_1-C_{18} , cicloalquileo C_5-C_{18} , arileno y/o aralquileo C_7-C_{18} y

$R^3 = -NCO$, $-NHCONHR^4$, $-NHCONR^4R^5$ o $-NHCOOR^6$,

siendo en R^1 independientemente entre sí R^4 y R^5 iguales o distintos y representando un resto alquilo C_1-C_6 , un resto cicloalquilo C_6-C_{10} o un resto aralquilo C_7-C_{18} y teniendo R^6 uno de los significados de R^2 o significando $-(CH_2)_l-(O-(CH_2)_k-O)_g-R^7$,

con $l = 1-3$, $k = 1-3$, $g = 0-12$ y

$R^7 = H$ o alquilo C_1-C_4 .

7. Composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizadas por que** la proporción de N-acetilcaprolactama con respecto a poliisocianato a base de hexametildiamin-diisocianato (HDI) asciende a de 1:1 a 1:4.

8. Composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizadas por que** la proporción de captador de ácido asciende a del 0,1 - 2 % en peso, preferentemente del 0,5 - 1 % en peso, con respecto a la composición.

9. Procedimiento para la preparación de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** se mezcla N-acetilcaprolactama con al menos un poliisocianato a base de hexametildiisocianato (HDI) y/o poliisocianato bloqueado con caprolactama a base de hexametildiisocianato (HDI), dado el caso en presencia de al menos un captador de ácido, preferentemente carbodiimida y/o epóxido, a temperaturas de 20 a 60 °C.

10. Procedimiento para la preparación de una composición según la reivindicación 9, **caracterizado por que** la preparación del HDI-poliisocianato bloqueado con caprolactama se realiza *in situ* en N-acetilcaprolactama.

11. Uso de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 8 para la fabricación de piezas de poliamida de colada.