

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 270**

51 Int. Cl.:

C08G 69/20

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.06.2013 PCT/EP2013/061726**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.01.2014 WO14005791**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2013 E 13727879 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 2870191**

54 Título: **Catalizadores para la preparación de poliamida fundida, procedimiento para su preparación y su uso**

30 Prioridad:

06.07.2012 EP 12175416

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

13.11.2018

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**LAUFER, WILHELM y
UESTUENBAS, SERDAR**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 689 270 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

Catalizadores para la preparación de poliamida fundida, procedimiento para su preparación y su uso

- 5 La presente invención se refiere a nuevos catalizadores para la preparación de poliamida fundida, a procedimientos para su preparación y su uso.

10 Las poliamidas fundidas son especialmente poliamidas de alto peso molecular. En la preparación de poliamidas fundidas se funde una lactama junto con al menos un catalizador y al menos un activador en un molde y después en este molde se polimeriza aniónicamente. Los compuestos de partida presentes en el molde se polimerizan a este respecto en general con el efecto del calor. A este respecto se origina un material homogéneo que supera en términos de cristalinidad a las poliamidas extruidas.

15 Las poliamidas fundidas son adecuadas como plásticos termoplásticos para la elaboración de componentes complejos. No tienen que fundirse, al contrario que muchos otros termoplásticos, sino que se originan por polimerización aniónica de la lactama en un molde de 120 °C hasta 150 °C ya en pocos minutos. A este respecto, pueden aplicarse todos los procedimientos de colada conocidos, tales como colada vertical, moldeo por inyección, colada por rotación o centrifugada. Como producto final se obtienen en cada caso piezas de moldeo a partir de una poliamida de alto peso molecular, cristalina, que se caracteriza por un peso bajo, una alta capacidad de carga mecánica, muy buenas propiedades de deslizamiento y una excelente resistencia a los productos químicos y que –
20 dado que los moldes no se llenan bajo presión – presenta solo pocas tensiones interiores. Las poliamidas fundidas pueden serrarse, perforarse, fresarse, rectificarse, soldarse y presionarse o barnizarse, además de moldes huecos complejos se elaboran a partir de este polímero, por ejemplo, también rodillos para ascensores y productos semielaborados, tales como por ejemplo tubos, barras y placas para la construcción mecánica y la industria
25 automovilística.

La producción de piezas de poliamida fundida, 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. A este fin se mezclan entre sí habitualmente dos mezclas de catalizador y lactama o activador y lactama en forma de
30 una masa fundida líquida y a continuación se polimerizan en el molde fundido, véase el documento EP-A-2447302. Por el documento US-A 3 663 670 se conoce un procedimiento para la polimerización de lactamas, según el que lactama e hidruro de sodio se convierten en presencia de estearato de potasio y a continuación esta mezcla se convierte con lactama adicional. En los actuales catalizadores para poliamidas fundidas es desventajoso, no obstante, la reactividad demasiado alta y que no es constante. Esto conduce a peores propiedades del producto,
35 tales como por ejemplo una menor cristalinidad, y hace que el procedimiento no sea rentable sobre todo en grandes piezas fundidas.

El objetivo de la presente invención consistió, por tanto, en proporcionar nuevas composiciones que sean adecuadas como catalizadores en la preparación de poliamidas fundidas y que no presenten las desventajas del estado de la
40 técnica.

De manera sorprendente se descubrió que las composiciones de acuerdo con la invención presentan este perfil de propiedades.

- 45 Son objeto de la presente invención, por tanto, composiciones que contienen

a) al menos un lactamato y

50 b) al menos una sal de un ácido orgánico sustituido con heteroátomos y/o éster de un ácido orgánico sustituido con heteroátomos y dado el caso

c) al menos una lactama.

55 En una forma de realización preferente de la invención, en el caso de los lactamatos a) se trata de al menos un compuesto seleccionado del grupo de los dilactamatos de metal alcalino-aluminio, lactamatos de metal alcalino y/o alcalinotérreo.

60 Son preferentes como lactamato en el sentido de la invención lactamatos de metal alcalino y/o alcalinotérreo, preferentemente sodio, potasio y/o magnesio, de manera individual o en mezcla.

Los lactamatos mencionados previamente son habituales en el mercado y están disponibles por ejemplo en la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH.

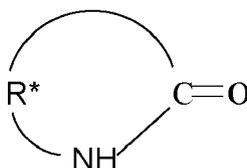
65 En una forma de realización preferente de la invención se trata en el caso del éster b) de éster de C₁-C₆-alquilo, preferentemente éster de metilo, y/o de etilo. El ácido orgánico sustituido con heteroátomos tiene, a este respecto, con preferencia de 1-12 átomos de carbono, preferentemente de 4-6 átomos de carbono.

En una forma de realización preferente de la invención, la sal de un ácido orgánico b) sustituido con heteroátomos, con preferencia grupos amino, tiene de 1-12 átomos de carbono, de manera especialmente preferente de 4-6 átomos de carbono.

- 5 En una forma de realización especialmente preferente de la invención se trata en el caso de los heteroátomos de nitrógeno, azufre, fósforo, con preferencia nitrógeno, de manera especialmente preferente grupos amino, y/o de haluros, con preferencia cloro y/o bromo.

- 10 De manera especialmente preferente se trata en el caso de la sal de un ácido orgánico sustituido con heteroátomos y/o éster de un ácido orgánico b) sustituido con heteroátomos de aminocapronatos y/o aminolauratos, preferentemente capronatos y/o lauratos de metal alcalino y/o alcalinotérreo, de manera especialmente preferente aminocapronato de sodio, potasio y/o magnesio.

- 15 En una forma de realización preferente de la invención se trata en el caso de la lactama c) de un compuesto de la fórmula general



representando R* un grupo alquileo con de 3 a 13 átomos de carbono.

- 20 Son preferentes a este respecto capro-lactama y/o laurin-lactama. Estas están comercialmente disponibles, por ejemplo en la empresa Lanxess Deutschland GmbH.

- 25 La composición de acuerdo con la invención presenta a este respecto con preferencia los constituyentes a) y b) en la relación de 3:1 a 50:1, preferentemente de 5:1 a 40:1, de manera especialmente preferente de 9:1.

La proporción de lactama c), referida a los constituyentes a) y b), asciende con preferencia a del 0-99 % en peso, de manera especialmente preferente a del 50-85 % en peso.

- 30 Otro objetivo de la invención es un procedimiento para la preparación de la composición de acuerdo con la invención, en el que el lactamato a) se produce mediante conversión de al menos una lactama, que se corresponde con la lactama c), aunque también puede ser distinto de este, con alcoholatos alcalinos o alcalinotérreos en presencia de al menos una sal de un ácido orgánico sustituido con heteroátomos y/o éster de un ácido orgánico b) sustituido con heteroátomos en caso de eliminación posterior o simultánea del alcohol producido mediante
35 destilación y a continuación se añade dado el caso lactama c) adicional.

- En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se produce el lactamato a) mediante conversión de lactama, preferentemente caprolactama, que se corresponde con la lactama c), aunque también puede ser distinto de este, con Na-metanolato en presencia de Na-aminocapronato y/o Na-aminolaurato b) en caso de eliminación posterior o simultánea del alcohol producido mediante destilación y a continuación se añade
40 dado el caso lactama c) adicional.

- En otra forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se produce el lactamato a) mediante conversión de al menos una caprolactama en exceso, que se corresponde con la lactama c), con Na-metanolato en presencia de Na-aminocapronato y/o Na-aminolaurato b) en caso de eliminación posterior o
45 simultánea del alcohol producido mediante destilación.

Las conversiones mencionadas previamente, es decir, la producción del lactamato así como la destilación, se llevan a cabo con preferencia a temperaturas de 80°-130 °C.

- 50 El procedimiento de acuerdo con la invención puede efectuarse tanto como proceso en lote como en un proceso continuo. A este respecto pueden añadirse las sales de un ácido orgánico sustituido con heteroátomos y/o éster de un ácido orgánico sustituido con heteroátomos antes, durante y/o también después de la preparación del lactamato a).

- 55 Asimismo, es preferente la variante de procedimiento en la que las sales de un ácido orgánico sustituido con heteroátomos y/o éster de los ácidos orgánicos sustituidos con heteroátomos pueden originarse "in situ". En una forma de realización preferente de la invención se efectúa la preparación *in situ* de las sales de un ácido orgánico sustituido con heteroátomos y/o éster de los con ácidos orgánicos b) sustituidos con heteroátomos mediante la
60 adición de ácidos, agua y/o hidróxidos de metal alcalino y/o alcalinotérreo a a) y dado el caso c). Es especialmente

preferente, a este respecto, la adición de cantidades de agua necesarias estequiométricamente para la regulación de las concentraciones de sal deseadas.

5 En otra forma de realización de la invención se funde el lactamato a) a temperaturas de 80-120 °C dado el caso junto con lactama c) y se mezcla con al menos una sal de un ácido orgánico sustituido con heteroátomos y/o éster del ácido orgánico sustituido con heteroátomos b), con preferencia con agitación.

10 Para la agitación se usan módulos de agitación habituales en el mercado, tales como con preferencia recipientes de agitación o mezcladores.

Otro objeto de la invención son composiciones, disponibles según los procedimientos de acuerdo con la invención que se han mencionado previamente. En referencia a este objeto de la invención se remite a las realizaciones anteriores, incluidas todas las formas de realización preferentes.

15 Asimismo, son objeto de la invención poliamidas fundidas, disponibles mediante la polimerización de lactamas con al menos una composición de acuerdo con la invención de a) y b) y dado el caso c) a temperaturas de 80-180 °C, con preferencia de 120 y 160 °C, en presencia de activadores y dado el caso aditivos y coadyuvantes adicionales.

20 La preparación se efectúa con preferencia según los procedimientos de conformación habituales para el experto en la materia, tales como con preferencia moldeo por inyección, colada vertical y/o colada por rotación.

25 La polimerización de lactamas se efectúa con preferencia mediante la adición de la composición de acuerdo con la invención en la lactama fundida a temperaturas de 80-120 °C y la posterior adición de una masa fundida de lactama con al menos un activador y aditivos y coadyuvantes adicionales.

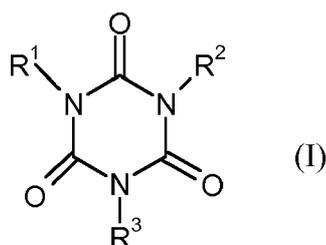
A este respecto se efectúa la polimerización para la preparación de las poliamidas fundidas con preferencia directamente en el molde de fundición.

30 La polimerización se efectúa con preferencia en ausencia de humedad del aire, por ejemplo en vacío o en atmósfera inerte.

35 Como activadores en el sentido de la invención pueden usarse isocianatos, isocianuratos, biurets, alofanatos, uretdionas y/o carbodiimidas como compuesto individual o en forma de una mezcla. Asimismo, pueden usarse en el sentido de la invención activadores que están bloqueados, por ejemplo con lactamas, de manera especialmente preferente caprolactama, con fenoles, oximas y/o epóxidos, así como activadores que contienen disolventes. Como disolventes son adecuados: N-alkilpirrolidonas, con preferencia, N-metilpirrolidona y N-etilpirrolidona, poliglicoles, con preferencia poliglicol DME 200, dipropilenglicol DME o tetraetilenglicol DME.

40 Son isocianatos en el sentido de la invención con preferencia diisocianatos, de manera especialmente preferente diisocianato de 2,4-tolueno (TDI), diisocianato de 2,6-tolueno, una mezcla de diisocianato de 2,4-tolueno y diisocianato de 2,6-tolueno, 1,6-diisocianato de hexametileno, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de xilileno, diisocianato de isoforón, diisocianato de 1,5-naftalina, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenil-metano, diisocianato de 2,2'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenil-dimetil-metano, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, 4,4'-diisocianato de dicitclo-hexilmetano, 2,4'-diisocianato de dicitclohexilometano, 2,2'-diisocianato de dicitclohexilmetano, diisocianato de metilciclohexano, diisocianato de tetrametilxilileno, isocianato de 2,6-diisopropil-fenileno y sus mezclas. Es especialmente preferente el 1,6-diisocianato de hexametileno. Los compuestos mencionados previamente son habituales en el mercado y están disponibles por ejemplo en la empresa Bayer MaterialScience AG.

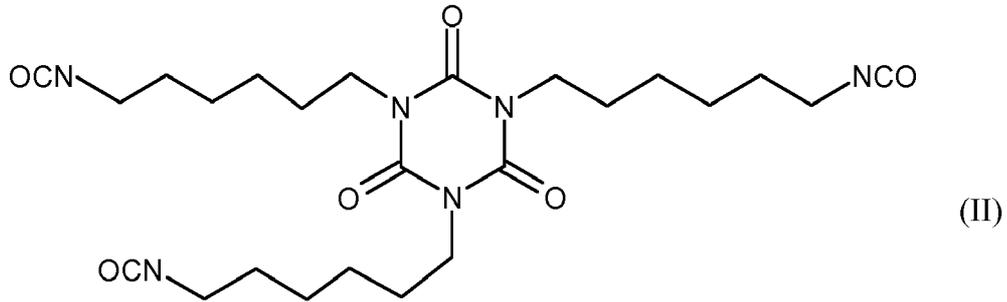
50 Son isocianuratos en el sentido de la invención con preferencia compuestos de la fórmula (I)



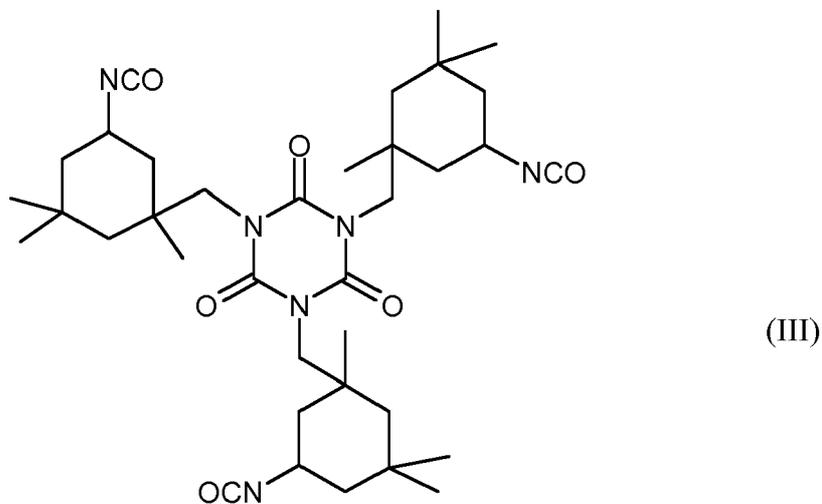
55 siendo R¹, R² y R³ en cada caso independientemente entre sí $-(CH_2)_m-N=C=O$ o $-(CH_2)_q-[(C_6H_3)(Me/Et)_3(N=C=O)]$, y m = 1 - 12, q = 0-6 y Me representando metilo y Et para etilo,

siendo R¹, R² y R³ con preferencia iguales.

A este respecto son preferentes los siguientes compuestos de la fórmula (II)

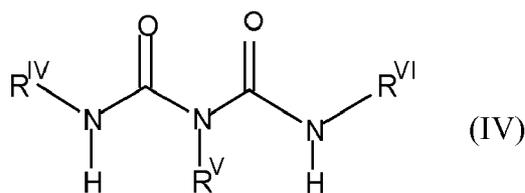


5 y de la fórmula (III)



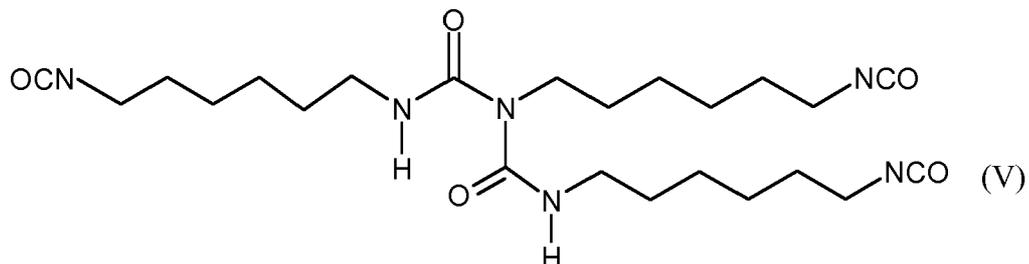
10 Los compuestos mencionados previamente son habituales en el mercado y están disponibles por ejemplo en la empresa Bayer MaterialScience AG.

Son biurets en el sentido de la invención con preferencia compuestos de la fórmula (IV)



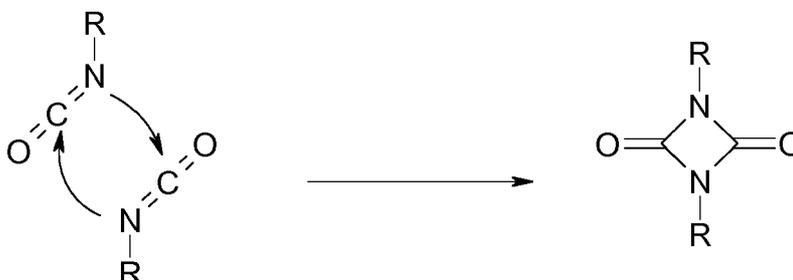
15 con R^{IV}, R^V y R^{VI} en cada caso independientemente entre sí -(CH₂)_p-N=C=O, con p = 1-12,
siendo R^{IV}, R^V y R^{VI} con preferencia iguales.

20 En una forma de realización especialmente preferente de la invención se trata en el caso del biuret de un compuesto de la fórmula (V), es decir, un biuret de la fórmula (IV) con R^{IV}, R^V y R^{VI} = -(CH₂)_p-N=C=O y p = 6



Los compuestos mencionados previamente son habituales en el mercado y están disponibles por ejemplo en la empresa Bayer MaterialScience AG.

5 Las uretdionas en el sentido de la invención son productos de conversión de al menos dos isocianatos con la formación de enlaces de dioxodiacetidina:



10 La preparación es conocida en sí para el experto en la materia. Los compuestos pueden prepararse por ejemplo de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento EP 1 422 223 A1.

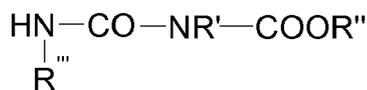
La uretdiona puede ser un dímero, trímero, oligómero o polímero.

15 Los ejemplos adecuados para uretdionas son conocidos en sí para el experto en la materia. Son preferentes uretdionas que se obtienen partiendo de un isocianato alifático o aromático. Los isocianatos aromáticos presentan como R con preferencia de 6 a 20 átomos de carbono, de manera especialmente preferente de 6 a 15 átomos de carbono. Los correspondientes isocianatos monoméricos aromáticos pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo compuesto por 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de 4,4'-metileno-difenilo, 1,3-bis-(3-isocianato-4-metilfenil)-2,4-dioxodiacetidina, N,N'-bis-(4-metil-3-isocianatofenil)-urea y diisocianato de tetrametilxilileno. De estos isocianatos aromáticos son preferentes 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno y bis(fenildiisocianato) de 4,4'-metileno. En particular son preferentes 2,6-diisocianatotolueno y bis(fenildiisocianato) de 4,4'-metileno.

25 Los isocianatos alifáticos presentan como R con preferencia de 6 a 20 átomos de carbono, de manera especialmente preferente de 6 a 15 átomos de carbono. Los correspondientes isocianatos monoméricos alifáticos pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo compuesto por isoforondiisocianato, 1,4-ciclohexildiisocianato, 1,1-metilen-bis-(4-isocianatociclohexano), 1,2-bis-(4-isocianatononil)-3-heptil-4-pentil-ciclohexano y hexametilen-1,6-diisocianato. En este caso, el uso de isoforondiisocianato y 1,6-diisocianato de hexametileno preferentemente.

30 Los compuestos mencionados previamente son habituales en el mercado y están disponibles por ejemplo en la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH o la empresa Bayer MaterialScience AG.

Son alofanatos en el sentido de la invención con preferencia compuestos de la fórmula (VI)



35 siendo R' y R'' independientemente entre sí un resto alquilo con de 1 a 20 átomos de carbono o un resto arilo con de 6 a 20 átomos de carbono, y teniendo R''' el significado de un resto alquilo con de 1 a 20 átomos de carbono.

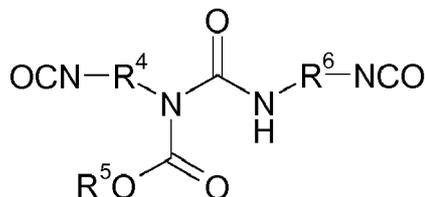
40 Estos compuestos son en general compuestos de partida discrecionales que contienen grupos uretano por conversión y/o que contienen grupos urea, que contienen unidades de la fórmula general (R'''OOC-NHR'), accesibles con monoisocianatos de la fórmula general R'''-NCO o con diisocianatos de la fórmula general OCN-A-NCO, siendo R''' o A preferentemente un resto alquilo con de 1 a 20 átomos de carbono o un resto arilo con de 6 a 20 átomos de carbono y representando R' y R'' independientemente entre sí restos alquilo con de 1 a 20 átomos de carbono o restos arilo con de 6 a 20 átomos de carbono.

50 Como monoisocianatos son adecuados monoisocianatos discrecionales aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos con hasta 20 átomos de carbono, tal como isocianato de metilo, isocianato de isopropilo, isocianato de n-butilo, isocianato de n-hexilo, isocianato de ciclohexilo, isocianato de estearilo, los dado el caso isocianatos de fenilo halogenados, isocianato de 1-naftilo, los dado el caso isocianatos clorados o fluorados de m-, o-, y p-toloilo, isocianato de p-isopropilfenilo, isocianato de 2,6-diisopropil-fenilo y diisocianato de p-toluolsulfonilo.

55 Como diisocianatos son adecuados diisocianatos discrecionales aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos con de 6 a 40 átomos de carbono, con preferencia de 6 a 15 átomos de carbono, al igual que de manera especialmente preferente

diisocianato de isoforón, diisocianato de 1,4-ciclohexilo, bis-(isocianatohexano) de 1,1-metileno, 1,2-bis-(4-isocianatononil)-3-heptil-4-pentilciclohexano, 1,6-diisocianato de hexametileno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de 4,4'-metilen-difenilo, 1,3-bis-(3-isocianato-4-metilfenil)-2,4-dioxodiacetidina, N,N'-bis-(4-metil-3-isocianatofenil)-urea y diisocianato de tetrametilxilileno. De ellos es preferente el 1,6-diisocianato de hexametileno.

Los alofanatos especialmente preferentes en el marco de la presente invención son compuestos de la fórmula (VII)



10 pudiendo ser R^4 y R^6 dentro de la molécula iguales o distintos y significando C_1 - C_6 -alquilo con preferencia $-(\text{CH}_2)_6-$, y correspondiéndose R^5 con C_1 - C_6 -alquilo.

15 Los alofanatos correspondientes así como su preparación se describen, por ejemplo, en el documento EP 0 000 194A, cuya correspondiente divulgación se incluye con referencia en la presente invención. Los compuestos mencionados previamente son habituales en el mercado y están disponibles por ejemplo en la empresa Bayer MaterialScience AG.

20 Son carbodiimidas en el sentido de la invención con preferencia compuestos de la fórmula (VIII)



en la que

25 m se corresponde con un número entero de 1 a 500,

R^{12} representa C_1 - C_{18} -alquilenos, C_5 - C_{18} -cicloalquilenos, arileno y/o C_7 - C_{18} -aralquilenos;

30 R^{11} representa R^{12} -NCO, R^{12} -NHCONHR⁹, R^{12} -NHCONR⁹R⁷ o R^{12} -NHCOOR⁸ y R^{13} representa -NCO, -NHCONHR⁹, -NHCONR⁹R⁷ o -NHCOOR⁸,

35 siendo en R^{11} independientemente entre sí R^9 y R^7 iguales o distintos y representando un resto C_1 - C_6 -alquilo, C_6 - C_{10} -cicloalquilo o C_7 - C_{18} -aralquilo y teniendo R^8 uno de los significados de R^{11} o correspondiéndose con un resto poliéster o poliamida o $-(\text{CH}_2)_h-\text{O}-[(\text{CH}_2)_k-\text{O}]_g-\text{R}^{10}$,

con $h = 1-3$, $k = 1-3$, $g = 0-12$,

teniendo R^{10} el significado de H o C_1 - C_4 -alquilo.

40 Pueden usarse, asimismo, también mezclas de carbodiimidas de la fórmula (VIII), incluidos los correspondientes oligómeros y/o polímeros, siendo preferentes las carbodiimidas poliméricas.

45 Los compuestos según la fórmula (VIII) están disponibles comercialmente, por ejemplo en la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH, o pueden prepararse según los procedimientos habituales para el experto en la materia, tal como por ejemplo se describe en el documento DE-A-11 30 594 o el documento US-A 2 840 589 o mediante la condensación de diisocianatos con escisión de dióxido de carbono a altas temperaturas, por ejemplo a 40 °C hasta 200 °C, en presencia de catalizadores. Como catalizadores han dado buenos resultados con preferencia bases fuertes o compuestos de fósforo. Preferentemente se usan óxidos de fosfoleno, fosfolidinas u óxidos de fosfolina así como los correspondientes sulfuros. Además, pueden usarse como catalizadores aminas terciarias, compuestos metálicos que reaccionan de manera básica, sales de metal de ácido carboxílico y compuestos organometálicos no básicos.

50 Los compuestos mencionados previamente son habituales en el mercado y están disponibles por ejemplo en la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH.

55 Los activadores bloqueados, con preferencia con lactamas, de manera especialmente preferente caprolactama, o activadores bloqueados con fenoles, oximas y/o epóxidos pueden prepararse, por ejemplo, a través de la conversión de al menos un compuesto de las fórmulas (I) a (VIII) con al menos una lactama, caprolactama, fenol, oxima y/o epóxido a temperaturas de 80 a 100 °C según los procedimientos habituales para el experto en la materia.

60

Para la preparación de las poliamidas fundidas se usan en una forma de realización de la invención, referida a lactama, con preferencia las siguientes proporciones:

del 0,1 al 3 % en peso, preferentemente del 0,2 al 1,5 % en peso de la composición de acuerdo con la invención y del 0,1 al 2 % en peso, preferentemente del 0,5 al 1 % en peso de activador.

5 En una forma de realización preferente de la invención está disponible la poliamida fundida mediante la polimerización de lactama, con preferencia caprolactama, con del 0,1 al 3 % en peso de la composición de acuerdo con la invención que contiene lactamato de sodio a) como solución de caprolactama con preferencia al 18-20 % en peso con del 0,1 al 5 % en peso, preferentemente del 0,5-4 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,5-2,5 % en peso de Na-aminocapronato y del 0,1 al 2 % en peso al menos de un representante, seleccionado del grupo 1,6-diisocianato de hexametileno, 1,6-diisocianato de hexametileno bloqueado con caprolactama, biuret de la fórmula (V) con $p = 6$ y/o una uretdiona de base de 2,4-diisocianatotolueno como activador.

15 En otra forma de realización preferente de la invención contiene la mezcla para la preparación de poliamidas fundidas adicionalmente al menos un aditivo y coadyuvante adicional, seleccionado de materiales de relleno y/o de refuerzo, polímeros y/o aditivos adicionales.

20 Son materiales de relleno y/o de refuerzo en el sentido de la invención materiales de relleno y/o de refuerzo orgánicos o inorgánicos. Son preferentes materiales de relleno inorgánico, en particular caolina, creta, wollastonita, talco, carbonato de calcio, silicatos, dióxido de titanio, óxido de cinc, grafito, grafeno, partículas de vidrio (por ejemplo, bolas de vidrio), materiales de relleno a nanoescala, (tales como carbonotubos de nanotubos de carbono), negro de humo, silicatos de capa, silicatos de capa a nanoescala, óxido de aluminio (Al_2O_3) a nanoescala, dióxido de titanio (TiO_2) a nanoescala y/u óxido de silicio (SiO_2) a nanoescala.

25 Además, es preferente el uso de materiales de fibra como material de relleno y/o de refuerzo. Los materiales de relleno y/o de refuerzo se seleccionan, por regla general, del grupo que comprende minerales en tamaño de grano habitual para aplicaciones termoplásticas, en particular caolina, creta, wollastonita o talco, fibras de carbono o de vidrio, con preferencia fibras de vidrio molidas, de manera especialmente preferente fibras de vidrio y de carbono.

30 De manera especialmente preferente se usan uno o varios materiales de fibra, seleccionados de fibras de refuerzo inorgánicas conocidas, en particular fibras de boro, fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de ácido silícico, fibras de cerámica fibras de basalto; fibras de refuerzo orgánico, en particular fibras de aramida, fibras de poliéster, fibras de nailon, fibras de polietileno; y fibras naturales, en particular fibras de madera, fibras de lino, fibras de cáñamo y fibras de sisal. En particular es preferente el uso de fibras de vidrio, en particular fibras de vidrio cortado, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de boro, fibras de metal y/o fibras de titanato de potasio.

35 En particular pueden usarse también mezclas de los materiales de relleno y/o de refuerzo mencionados. De manera especialmente preferente se seleccionan como materiales de relleno y/o de refuerzo y/o fibras de vidrio, en particular bolas de vidrio.

40 La cantidad de materiales de relleno y/o de refuerzo que van a usarse asciende con preferencia a del 30 al 90 % en peso, en particular del 30-80 % en peso, preferentemente del 30 al 50 % en peso, además preferentemente del 50 al 90 % en peso.

45 Son polímeros en el sentido de la invención: poliestireno, copolímeros de estireno, en particular copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), copolímeros de acrilnitril-butadien-estireno (ABS) o copolímeros de estireno-butadieno (SB), éter de óxido de polifenileno, poliolefinas, en particular polietileno (HTPE (polietileno de alta temperatura), LTPE (polietileno de baja temperatura), polipropileno o polibuteno-1, politetrafluoroetileno, poliéster, en particular tereftalato de polietileno (PET); poliamidas, poliéteres, en particular polietilenglicol (PEG), polipropilenglicol o polietersulfonas (PESU o PES); polímeros de monómeros que contienen grupos vinilo, en particular cloruro de polivinilo, cloruros de polivinilideno, poliestireno, poliestireno modificado en la resistencia a impacto, polivinilcarbazol, acetato de polivinilo o polivinilalcohol, poliisobutileno, polibutadieno y/o polisulfonas. Además, es posible el uso de copolímeros como polímero que se componen de las unidades monoméricas de los polímeros mencionados anteriormente.

50 En otra forma de realización de la invención, el polímero que va a usarse puede contener grupos que son adecuados para la formación de copolímeros de bloques y/o de injerto con el polímero formado a partir de los monómeros. Son ejemplos de grupos de este tipo grupos epoxi, amina, carboxilo, anhídrido, oxazolona, carbodiimida, uretano, isocianato y lactama. Se usan polímeros con grupos carbodiimida cuando no se usa una carbodiimida como activador.

55 El polímero opcionalmente contenido está contenido con preferencia en una cantidad del 0 al 40 % en peso, preferentemente del 0 al 20 % en peso, de manera especialmente preferente en una cantidad del 0 al 10 % en peso.

65

En una forma de realización preferente contiene la composición de acuerdo con la invención aditivos adicionales. Preferentemente se usan los aditivos en una cantidad del 0 al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 al 4 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 0 al 3,5 % en peso. Como aditivos pueden añadirse preferentemente estabilizadores, en particular sales de cobre, colorantes, antiestáticos, aceites de carga, estabilizantes, mejoradores de la superficie, desecantes, coadyuvantes de desmoldeo, agentes de desmoldeo, antioxidantes, fotoestabilizantes, estabilizantes de PVC, lubricantes, polioles, agentes ignífugos, agentes propulsores, modificadores de la resistencia a impacto y/o coadyuvantes de nucleación.

Como modificadores de la resistencia a impacto son adecuados en particular polímeros de polidieno, con preferencia polibutadieno, poliisopreno, que contiene anhídrido y/o grupos epoxi. El polímero de polidieno presenta una temperatura de transición vítrea por debajo de 0 °C, preferentemente por debajo de -10 °C, de manera especialmente preferente por debajo de -20 °C. El polímero de polidieno puede basarse en un copolímero de polidieno con poliacrilatos, acrilatos de polietileno y/o polisiloxanos y prepararse por medio de los procedimientos habituales, con preferencia mediante polimerización en emulsión, polimerización en suspensión, polimerización en solución, polimerización en fase gas.

En otra forma de realización preferente de la invención se usa como aditivo poliol para mejorar la resistencia a impacto. Estos están disponibles, por ejemplo, por la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH con la denominación Addonyl® 8073. Asimismo, pueden usarse de manera adecuada polioltriaminas para mejorar la resistencia a impacto a baja temperatura. Un producto adecuado es Addonyl® 8112. Con preferencia se usan los polioles en el intervalo de concentración del 1-20 % en peso.

La adición opcional de materiales de relleno y/o de refuerzo y aditivos adicionales puede efectuarse antes o junto con la adición de catalizador y/o activador.

En otra realización de la presente invención, la polimerización para la preparación de poliamidas fundidas puede llevarse a cabo según un procedimiento de conformación adecuado, con preferencia moldeo por inyección, procedimiento de colada vertical, procedimiento de colada por rotación.

En el caso del moldeo por inyección, procedimiento de colada vertical, procedimiento de colada por rotación se trata de procedimientos habituales para el experto en la materia.

El marco de la invención incluye todas las definiciones de restos, índices, parámetros y explicaciones mencionados anteriormente y generales explicados a continuación o mencionados en intervalos de preferencia, es decir, también entre los respectivos intervalos e intervalos de preferencia en combinación discrecional.

Otro objeto de la presente invención es el uso de la composición de acuerdo con la invención como catalizador para la preparación de poliamida fundida.

Además, es otro objeto de la invención el uso de la composición de acuerdo con la invención para la fabricación de rodillos, con preferencia para ascensores y productos semielaborados, con preferencia recipientes, ruedas dentadas, tubos, barras y placas para la construcción mecánica y la industria automovilística.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar la invención sin tener, a este respecto, un efecto limitante.

Ejemplos de realización:

Reactivos:

Caprolactama seca (EP > 69 °C) de la empresa Lanxess Deutschland GmbH.
Activador, un 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI)-biuret, al 70 % en N-etilpirrolidona, disponible comercialmente en la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH.

Composición de acuerdo con la invención como catalizador (A) con aproximadamente el 18 % de caprolactamato de sodio y el 2,0 % de aminocapronato de sodio en caprolactama.

Composición según el estado de la técnica como catalizador (B) con aproximadamente el 18 % de caprolactamato de sodio en caprolactama, comparación.

Aparatos:

El conjunto de aparatos usado para preparar la masa fundida se compuso de:

- 2 matraces de tres bocas (500 ml) calentados en baño de aceite,
- 2 agitadores KPG con casquillo,
- 2 tapas de gas respectivamente 1 con y 1 sin grifo,
- 1 bomba de vacío con trampa de refrigeración y manómetro.

El conjunto de aparatos usado para la medición de la temperatura se compuso de:

- aparato de medición de temperatura Testo 175-T3 con IR-Serial Interface,
- filamento de par termoeléctrico para la permanencia en la muestra endurecida,
- 5 • vaso de precipitados 600 ml (forma alta) y un
- calentamiento para el vaso de precipitados (bloque de metal, baño de aceite).

Ejecución y medición del periodo de aplicación:

- 10 El matraz A se alimentó con 196,8 g de caprolactama y 3,2 g de activador, el matraz B1/2 con 192 g de caprolactama y 8 g de catalizador (A) o (B).

Las masas fundidas del matraz A y matraz B1/2 se trataron a 110-130 °C (± 2 °C) en un baño de aceite en vacío (<15 mbar) durante 20 minutos.

- 15 Después de la aireación con nitrógeno se combinaron componentes del matraz A y matraz B en un matraz de tres bocas, se agitaron brevemente y se transfirieron al vaso de precipitados de 600 ml.

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

Los ensayos de opacidad se efectuaron en la estufa de secado a 85 °C tras un periodo de tiempo de 3 h. La valoración se efectuó de manera visual.

- 25 La valoración de la calidad de las poliamidas fundidas en relación con cristalinidad y homogeneidad se efectuó mediante imágenes por MEB (microscopía electrónica de barrido).

Catalizador en matraz B1/2	Periodo de aplicación (s)	Ensayo de opacidad (85 °C, 3 h)	Cristalinidad/homogeneidad Poliamida fundida
catalizador A (erf.)	380	blanco	alta
catalizador B (V)	270	muy opaco	baja

Ejemplo comparativo = vergl., de acuerdo con la invención = erf.

- 30 Las mezclas según el estado de la técnica presentan por regla general periodos de aplicación de < 300 s, lo que conduce a inhomogeneidades y una cristalinidad baja de la poliamida fundida. Además, las masas fundidas que contienen catalizador polimerizan ya en el recipiente y obstruyen así los filtros aguas arriba del molde de fundición.

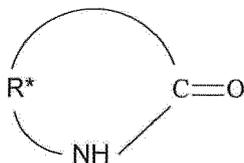
- 35 Los ejemplos muestran que el catalizador de acuerdo con la invención presenta periodos de aplicación de claramente por encima de 300 s. Las composiciones de acuerdo con la invención además no se hacen opacas.

Por ello, pueden prepararse piezas de poliamida fundida de alto valor cualitativo, incluso de gran volumen. Además, puede mejorarse claramente la calidad de las poliamidas fundidas así preparadas con respecto a cristalinidad u homogeneidad.

- 40

REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene
- 5 a) al menos un lactamato y
b) al menos una sal de un ácido orgánico sustituido con heteroátomos y/o un éster de un ácido orgánico sustituido con heteroátomos, y dado el caso
c) una lactama o una mezcla de varias lactamas.
- 10 2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada por que** en el caso del lactamato se trata de al menos un compuesto seleccionado del grupo de los dilactamatos de metal alcalino-aluminio, lactamatos de metal alcalino y/o alcalinotérreo.
- 15 3. Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada por que** en el caso del éster b) se trata de éster de alquilo, preferentemente éster de metilo y/o de etilo.
- 20 4. Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada por que** la sal del ácido orgánico b) sustituido con heteroátomos, con preferencia con grupos amino, tiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 6 átomos de carbono.
- 25 5. Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** en el caso de los heteroátomos se trata de nitrógeno, azufre, fósforo, con preferencia nitrógeno y/o haluros, con preferencia cloro y/o bromo.
- 30 6. Composición según la reivindicación 5, **caracterizada por que** en el caso de la sal del un ácido orgánico sustituido con heteroátomos y/o éster de un ácido orgánico b) sustituido con heteroátomos se trata de aminocapronatos y/o aminolauratos, preferentemente aminocapronatos y/o aminolauratos de metal alcalino y/o alcalinotérreo, de manera especialmente preferente aminocapronato de sodio, potasio y/o magnesio.
7. Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** la lactama se corresponde con la fórmula general,



- representando R* un grupo alquileo con de 3 a 13 átomos de carbono.
- 35 8. Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada por que** los constituyentes a) y b) están presentes en la relación de 3:1 a 50:1, preferentemente de 5:1 a 40:1, de manera especialmente preferente de 9:1 y la proporción de lactama c), referida a los constituyentes a) y b), asciende con preferencia a del 0-99 % en peso, de manera especialmente preferente a del 50-85 % en peso.
- 40 9. Procedimiento para la preparación de una composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** el lactamato a) se prepara mediante destilación por conversión de al menos una lactama que puede corresponderse con lactama c), aunque también puede ser distinto del mismo, con alcoholatos de metal alcalino o alcalinotérreo en presencia de al menos una sal de un ácido orgánico sustituido con heteroátomos, y/o un éster de un ácido orgánico b) sustituido con heteroátomos en caso de eliminación posterior o simultánea del alcohol producido y a continuación se añade dado el caso lactama c) adicional.
- 45 10. Procedimiento para la preparación de una composición según la reivindicación 9, **caracterizado por que** la preparación de las sales de un ácido orgánico sustituido con heteroátomos y/o de un éster de los ácidos orgánicos sustituidos con heteroátomos se efectúa *in situ* por adición de ácidos, agua y/o hidróxidos de metal alcalino y/o alcalinotérreo a a) y dado el caso c).
- 50 11. Poliamidas fundidas, que pueden obtenerse mediante la polimerización de lactamas con al menos una composición de las reivindicaciones 1 a 8 a temperaturas de 80-180 °C dado el caso en presencia de activadores y/o aditivos y coadyuvantes adicionales.
- 55 12. Procedimiento para la preparación de poliamidas fundidas, que pueden obtenerse mediante la polimerización de lactamas con al menos una composición de las reivindicaciones 1 a 8 a temperaturas de 80-120 °C, con preferencia de 120-160 °C, en presencia de activadores y dado el caso aditivos y coadyuvantes adicionales.
- 60

13. Uso de la composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 como catalizador para la preparación de poliamida fundida.

5 14. Uso de la composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 para la fabricación de rodillos, con preferencia para ascensores y productos semielaborados, para recipientes, ruedas dentadas, tubos, barras y placas para la construcción mecánica y la industria automovilística.