República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112014002556-8 B1

(22) Data do Depósito: 10/09/2012

(45) Data de Concessão: 10/11/2020

(54) Título: COMPOSIÇÃO, PROCESSO PARA PREPARAR UMA PEÇA MOLDADA, E, PEÇA MOLDADA

(51) Int.Cl.: C08G 69/18.

(30) Prioridade Unionista: 13/09/2011 EP 11181077.6.

(73) Titular(es): BASF SE.

(72) Inventor(es): PHILIPPE DESBOIS; ANDREAS WOLLNY; ANDREAS RADTKE; BERND BRUCHMANN; ANNA KARINA MÖLLER.

(86) Pedido PCT: PCT EP2012067594 de 10/09/2012

(87) Publicação PCT: WO 2013/037716 de 21/03/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 31/01/2014

(57) Resumo: PROCESSOS PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO E UMA PEÇA MOLDADA, COMPOSIÇÃO, ESTRUTURA TÊXTIL, E, PEÇA MOLDADA. A invenção refere-se a um método para a produção de uma composição compreendendo (A) pelo menos uma lactama, (B) pelo menos um catalisador, (C) um ativador do grupo consistindo de isocianatos, anidridos ácidos, halogenetos de ácidos, os produtos da reação dos mesmos com (a), e as misturas dos mesmos, e (D), pelo menos uma, polietilenoimina. A invenção refere-se igualmente a uma composição compreendendo (i) 0,01 a 10 % em peso, com base na soma dos componentes (A) e (D), de pelo menos uma, polietilenoimina,. E (ii) 90-99,99% em peso,. com base na soma dos componentes (a) e (D), de pelo menos uma lactama (a) e/ou uma poliamida que pode ser obtido a partir de (a).

“COMPOSIÇÃO, PROCESO PARA PREPARAR UMA PEÇA MOLDADA, E, PEÇA MOLDADA”

DESCRIÇÃO

[0001] A presente invenção refere-se a um processo para preparar uma composição compreendendo

(A) pelo menos uma lactama,

(B) pelo menos um catalisador,

(C) um ativador do grupo consistindo de isocianatos, anidridos de ácidos, halogenetos de acila, produtos de reação dos mesmos com (A) e misturas dos mesmos,

(D) pelo menos, uma polietilenoimina.

[0002] A invenção refere-se igualmente a uma composição compreendendo

(i) 0,01 a 10% em peso, com base na soma total dos componentes (A) e (D), de, pelo menos, uma polietilenoimina, e

(ii) 90-99,99% em peso, com base na soma total dos componentes (A) e (D), de pelo menos uma lactama (A) e/ou de poliamida obtida a partir de (A).

[0003] A invenção também se refere a um processo para preparar uma peça moldada compreendendo as etapas de

(a) misturar separadamente massas em fusão preparadas

s1) compreendendo pelo menos uma lactama (A), um ativador (C) e, pelo menos, uma polietilenoimina (D), e

s2) compreendendo pelo menos uma lactama (A) e, pelo menos, um catalisador (B),

(b) injetar as massas em fusão combinadas s1) e s2) em um molde quente com estrutura têxtil inserida,

(c) ejetar o molde resultante.

[0004] A presente invenção refere-se ainda às moldagens obteníveis

pelo processo descrito.

[0005] Lactamas, tais como caprolactama, são polimerizáveis em uma polimerização aniônica. A preparação de artigos de poliamida moldados é conhecida *per se* para um versado na técnica.

[0006] Polimerização aniônica normalmente envolve uma lactama sendo reagida com um catalisador e de um ativador.

[0007] Charlesby, A., Nature 1953, 171, 167 e Deeley, C., J. Appl. Phys. 1957, 28, 1124 1130 descrevem a irradiação como uma maneira de reticular os termoplásticos moldados por injeção, como as poliamidas. No processo descrito, um aditivo é adicionado durante a polimerização da poliamida ou composição. Subsequente à operação de moldagem por injeção, este aditivo é externamente estimulado por radiação para reagir com a cadeia de poliamida para reticular a mesma, por exemplo.

[0008] O problema abordado pela presente invenção era o de fornecer um processo de preparação de poliamida, dando acesso a poliamidas altamente reticuladas.

[0009] Também foi fornecido um processo que torna as poliamidas de elevada capacidade de intumescimento disponíveis. Elevada capacidade de intumescimento serve aqui como uma medida de um elevado grau de reticulação. Ao mesmo tempo, no entanto, as propriedades otimizadas, tais como a viscosidade do sistema padrão da técnica anterior compreendendo lactama e ativador/catalisador precisaram ser mudadas tão pouco quanto possível.

[00010] Além disso, o processo consistia em fornecer um sistema utilizável para preparar uma moldagens de poliamida reforçadas e maciças. Mais particularmente, materiais têxteis de reforço precisavam ser incorporáveis na composição de poliamida.

[00011] O problema foi solucionado, de acordo com a presente invenção, usando uma polietilenoimina como um aditivo adicional que tem

um efeito de reticulação, mesmo em quantidades mínimas.

[00012] Conforme especificado no início, a presente invenção utiliza, pelo menos, uma lactama como componente (A). Especialmente caprolactama, piperidona, pirrolidona ou laurolactama é utilizável como lactama. Misturas de diferentes lactamas também podem ser usadas. É dada preferência ao uso de caprolactama, laurolactama ou misturas das mesmas. Preferência especial para uso como componente (A) é dada para caprolactama ou laurolactama.

[00013] Uma forma de realização utiliza uma mistura de lactama e lactona como componente (A) e não uma lactama. Caprolactona e butirolactona, são utilizáveis como lactonas, por exemplo.

[00014] Quando uma lactona é usada como comonômero, ela é tipicamente usada em quantidades de 0,01 a 40% em peso com base no monômero total. A proporção de lactona como comonômero está preferivelmente na faixa de 0,01 a 30%, e mais preferivelmente na faixa de 0,01 a 20% em peso, com base no monômero total.

[00015] Uma forma de realização preferida da invenção utiliza exclusivamente lactamas como componente (A).

[00016] O processo de acordo com a presente invenção utiliza um catalisador (B). Um catalisador para a polimerização aniônica aqui deve ser entendido como sendo um composto permitindo a formação de anions lactamas. Anions lactamas, *per se,* podem, da mesma forma, funcionar como um catalisador.

[00017] Os catalisadores deste tipo são conhecidos, por exemplo, a partir de Poliamide, Kunststoffhandbuch, 1998, Karl Hanser Verlag. A presente invenção utiliza, preferivelmente, um catalisador (B) selecionado a partir dentre o grupo consistindo de caprolactamatos de metais alcalinos tais como caprolactamato de sódio, caprolactamato de potássio, caprolactamatos de metais de alcalinos terrosos, como caprolactamato brometo de magnésio,

caprolactamato cloreto de magnésio, biscaprolactamato de magnésio, bases de metais alcalinos, por exemplo sódio ou bases de sódio, tais como hidreto de sódio, sódio, hidróxido de sódio, metóxido de sódio, etóxido de sódio, propóxido de sódio, butóxido de sódio, por exemplo, potássio ou bases de potássio, tais como hidreto de potássio, potássio, hidróxido de potássio, metóxido de potássio, etóxido de potássio, propóxido de potássio, butóxido de potássio e misturas dos mesmos, preferivelmente consistindo em caprolactamato de sódio, caprolactamato de potássio, caprolactamato brometo de magnésio, caprolactamato cloreto de magnésio, biscaprolactamato de magnésio, hidreto de sódio, sódio, hidróxido de sódio, etóxido de sódio, metóxido de sódio, propóxido de sódio, butóxido de sódio, hidreto de potássio, potássio, hidróxido de potássio, metóxido de potássio, etóxido de potássio, propóxido de potássio, butóxido de potássio e misturas dos mesmos.

[00018] É dada particular preferência ao uso de um catalisador (B) selecionado dentre o grupo consistindo de hidreto de sódio, sódio e caprolactamato de sódio e misturas dos mesmos; caprolactamato de sódio é particularmente preferido. O catalisador pode ser usado como um sólido ou em solução. O catalisador é usado preferivelmente como um sólido. O catalisador é preferivelmente introduzido em uma massa em fusão de caprolactama em que ele pode dissolver.

[00019] A razão molar de lactama (A) para catalisador (B) pode variar dentro de amplos limites e, geralmente, está na faixa de 1:1 a 10.000:1, preferivelmente na faixa de 5:1 e 1000:1 e mais preferivelmente na faixa de 1:1 a 500:1.

[00020] Ativator (C) para a polimerização aniônica é um composto selecionado dentre o grupo de lactamas N-substituídas por porções eletrofílicas, diisocianatos alifáticos, diisocianatos aromáticos, poliisocianatos,, halogenetos de diacil alifáticos e halogenetos de diacil aromáticos. Misturas dos mesmos também podem ser usadas como ativador

(C).

[00021] Lactamas N-substituídas por porções eletrofílicas incluem, por exemplo, acil lactamas. Ativator (C) pode também ser um precursor para esta lactama N-substituída ativada, que combina com lactama (A) *in situ* para formar uma lactama ativada.s

[00022] Diisocianatos alifáticos utilizáveis como ativador (C) incluem compostos tais como o diisocianato de butileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de undodecametileno, dodecametileno diisocianato, 4,4'-metilenobis (isocianato de ciclohexila), diisocianato de isoforona, diisocianatos aromáticos, tais como diisocianato de tolila, 4,4'-metileno-bis (fenil) isocianatos ou poli-isocianatos (por exemplo, isocianatos de diisocianato de hexametileno; Basonat HI 100/BASF SE), alofanatos (por exemplo alofanato de etila). Especialmente as misturas do composto mencionado podem ser usadas como ativador (C).

[00023] Halogenetos de diacila alifáticos utilizáveis incluem compostos tais como o diacil cloreto de butileno, diacil brometo de butileno, diacil cloreto de hexametileno, diacil brometo de hexametileno, diacil cloreto de octametileno, diacil brometo de octametileno, diacil cloreto de decametileno, diacil brometo de decametileno, diacil cloreto de dodecametileno, diacil brometo de dodecametileno, 4, 4' -metileno-bis (cloreto de ácido ciclo-hexila), 4,4' metilenobis (brometo de ácido ciclo-hexila), cloreto de isoforona, diacil brometo de isoforona, bem como halogenetos de diacila aromáticos, tais como o diacil cloreto de tolilmetileno, diacil cloreto de tolilmetileno, cloreto de ácido 4,4' -metileno-bis (fenila), brometo de ácido metilenobis 4,4' (fenila). Especialmente as misturas do composto mencionado podem ser usadas como ativador (C). Uma forma de realização preferida utiliza como ativador (C) pelo menos um composto selecionado dentre o grupo compreendendo diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diacil brometo de hexametileno, diacil cloreto de

hexametileno ou misturas dos mesmos; preferência particular é dada ao uso de diisocianato de hexametileno. O ativador (C) pode ser usado em solução. Mais particularmente, o ativador pode ser dissolvido em caprolactama. Um exemplo de um ativador utilizável (C) é Bruggolen ® C20, 80% 1,6-diisocianato de hexametileno bloqueado por caprolactama em caprolactama de Bruggemann, Alemanha.

[00024] A quantidade de ativador (C) define o número de cadeias em crescimento, uma vez que cada molécula de ativador representa o membro inicial de uma cadeia de polímero. A razão molar de lactama (A) para ativador (C) pode ser variada dentro de amplos limites e está, geralmente, na faixa de 1:1 a 10.000:1, preferivelmente na faixa de 5:1 a 2000:1, e mais preferivelmente na faixa de 20:1 a 1000:1.

[00025] O componente (D) na presente invenção é uma polietilenoimina ou uma mistura de polietilenoiminas. Polietilenoiminas hiper-ramificadas podem ser usadas na presente invenção. O peso molecular médio (médio ponderal) de polietilenoimina (D) está tipicamente na faixa de 100 a 3.000.000 g/mol e preferivelmente na faixa de 500-50.000 g/mol, tal como determinado por meio de dispersão de luz. A medição pode ser efetuada em hexafluoroisopropanol (HFIP) a 40°C. Os polímeros usados podem ter uma funcionalidade amino de grupos amino primários e/ou secundários na faixa de 10 a 70.000 e especialmente de 10 até 10.000 por cadeia e mais preferivelmente na faixa de 20 até 500 por cadeia. A funcionalidade amino pode ser determinada a partir da distribuição dos grupos amino como é determinável a partir de medições de RMN.

[00026] Polietilenoimina na presente invenção deve ser entendida como significando não apenas homopolímeros mas também copolímeros, obteníveis, por exemplo, tal como descrito em WO 94/12560 de acordo com métodos em Ullmann Electronic Relase, sob o cabeçalho “Aziridines".

[00027] Os homopolímeros são geralmente obteníveis por

polimerização de etilenoimina (aziridina), em solução aquosa ou orgânica, na presença de compostos destacando ácido, ácidos ou ácidos de Lewis. Homopolímeros deste tipo são polímeros ramificados geralmente compreendendo grupos amino primários, secundários e terciários em uma razão de cerca de 30% : 40% : 30%. Esta distribuição dos grupos amino é geralmente determinável por meio de espectroscopia de RMN 13C. A distribuição está, preferivelmente, na faixa de 1:0,8:0,5 a 1:1,3:0,8.

[00028] Os comonômeros usados são preferivelmente os compostos tendo pelo menos duas funções amino. Os comonômeros utilizáveis incluem, por exemplo, alquilenodiaminas tendo 2 a 10 átomos de carbono na porção alquileno, em cujo caso são preferidas etilenodiamina e propilenodiamina. Os comonômeros utilizáveis incluem ainda triaminas como dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina, dipropilenotriamina, tripropilenotetramina, di-hexametilenotriamina, aminopropiletilenodiamina e bisamino-propiletilenodiamina.

[00029] Polietilenoiminas utilizáveis incluem ainda polietilenoiminas reticuladas, que são obtidas por reação de polietilenoiminas com reticuladores bi- ou polifuncionais tendo, pelo menos, uma halo-hidrina, glicidila, aziridina ou unidade isocianato, ou pelo menos um átomo de halogênio, como grupo funcional. Exemplos de tais reticuladores são éteres de epicloridrina ou bisclorohidrina de polialquileno glicóis com 2 a 100 unidades de óxido de etileno e/ou de óxido de propileno, bem como os compostos recitados na DE-A 19 93 17 20 e EUA 4 144 123. Processos para preparar uma polietilenoiminas reticuladas são conhecidos *inter alia* a partir das referências acima citadas, bem como EP-A 895 521 e EP-A 25 515.

[00030] Polietilenoiminas usadas também podem ser enxertadas com, neste caso, qualquer composto capaz de reagir com os grupos amina ou imina das polietilenoiminas pode ser usado como agente de enxerto. Agentes de enxerto utilizáveis e processos para preparar uma polietilenoiminas

enxertadas são discerníveis a partir de EP -A 675 914, por exemplo.

[00031] Polietilenoiminas utilizáveis para os fins da presente invenção ainda incluem polímeros amidados tipicamente obteníveis por reação de polietilenoiminas com ácidos carboxílicos, ésteres carboxílicos, anidridos carboxílicos, carboxamidas ou halogenetos de carbonila. Dependendo da proporção de átomos de nitrogênio amidados na cadeia de polietilenoimina, os polímeros amidados podem ser subsequentemente reticulados com os reticuladores mencionados. Preferivelmente, até 30% das funções amino são amidadas, a fim de que possam ainda ter átomos de nitrogênio primários e/ou secundários suficientes disponíveis para uma subsequente reação de reticulação.

[00032] Também é possível usar polietilenoiminas alcoxiladas obteníveis, por exemplo, por reação de polietilenoiminas com óxido de etileno e/ou óxido de propileno. Polímeros alcoxilados deste tipo são subsequentemente reticuláveis.

[00033] Polietilenoiminas utilizáveis de acordo com a presente invenção incluem ainda polietilenoiminas contendo hidroxila e polietilenoiminas anfotéricas (incorporação de grupos aniônicos) e também polietilenoiminas lipofílicas, geralmente obtidas através da incorporação de unidades de hidrocarbonetos de cadeia longa na cadeia do polímero. Processos para preparar uma polietilenoiminas deste tipo são conhecidos dos versados na técnica.

[00034] Polietilenoiminas apropriadas estão disponíveis sob a marca Lupasol ® (de BASF SE, Ludwigshafen), por exemplo.

[00035] Em uma forma de realização da invenção, a quantidade de razão de substância de grupos reativos de ativador (C) para grupos NH e/ou NH_2 de polietilenoimina (D) está na faixa de 1:2-10:1. A quantidade de substância dos grupos NH e/ou NH_2 da polietilenoimina, é determinada a partir da massa molar da polietilenoimina, determinada através de testes de

dispersão de luz, e a distribuição dos vários grupos amino, o que é determinado a partir de medições de RMN 13C. Isto é feito no pressuposto de que uma unidade média de grupo amino/imino tem uma massa molar de 44 g/mol. A partir dos dados assim dados, as massas pesadas podem ser aritmeticamente convertidas em uma quantidade de substância para os grupos NH e/ou NH_2.

[00036] A quantidade de substância dos grupos NCO do ativador pode por sua vez ser calculada a partir da concentração do ativador, por exemplo, diisocianato de hexametileno bloqueado por CL (HDI) em, por exemplo, caprolactama, através da quantidade de substância do ativador.

[00037] A invenção refere-se ainda à composição obtenível através do processo acima mencionado. Mais particularmente, a presente invenção refere-se a uma composição compreendendo de 0,01 a 10% em peso e preferivelmente de 0,3 a 1% em peso, com base na soma total dos componentes (A) e (D) de, pelo menos, uma polietilenoimina e 90 a 99,99% em peso, e preferivelmente 99,7 a 99% em peso, com base na soma total dos componentes (A) e (D) de, pelo menos, uma lactama.

[00038] Além dos componentes (A) a (D), a composição pode ainda compreender substâncias adicionadas (E). As substâncias ainda adicionadas são adicionadas para ajustar as propriedades da poliamida obtida a partir da lactama. Substâncias adicionadas típicas incluem, por exemplo, plastificantes, modificadores de impacto, corantes, agentes desmoldantes, melhoradores de viscosidade ou retardadores de chama.

[00039] A presente invenção refere-se ainda à composição obtida a partir do processo descrito.

[00040] Mais particularmente, a invenção refere-se a uma composição compreendendo

(i) 0,01 a 10% em peso, com base na soma total dos componentes (A) e (D), de, pelo menos, uma polietilenoimina, e

(ii) 90-99,99% em peso, com base na soma total dos componentes (A) e (D), de, pelo menos, uma lactama e/ou de poliamida obtidas a partir de (A).

[00041] Em outra forma de realização da invenção, a composição, que pode compreender componentes (A) a (D) e opcionalmente (E), pode ser aquecida a uma temperatura apropriada para a polimerização de lactama. Aquecimento da composição a uma temperatura apropriada para a polimerização de lactama, geralmente, conduz a uma termofixação. Mais particularmente, a composição compreendendo os componentes (A) a (D) e opcionalmente (E) pode ser aquecida a 40 - 240°C, preferivelmente 100-170°C. A composição pode também ser expressamente aquecida sem estrutura têxtil.

[00042] Quando a composição é aquecida sem estrutura têxtil, a poliamida assim obtenível pode ter uma capacidade de intumescimento de 1 a 50, especialmente de 1 a 40, preferivelmente de 1 a 35, por exemplo, de 1 a 31, medido em hexafluoroisopropanol. Condições apropriadas para a medição são discerníveis a partir da parte de exemplo.

[00043] A invenção também se refere a processos para preparar uma peça moldada, compreendendo as etapas de

(a) misturar separadamente as massas em fusão preparadas

s1) compreendendo pelo menos uma lactama (A), um ativador (C) e, pelo menos, uma polietilenoimina (D), e

s2) compreendendo pelo menos uma lactama (A) e, pelo menos, um catalisador (B),

(b) injetar as massas em fusão combinadas s1) e s2) em um molde quente com estrutura têxtil inserida,

(c) ejetar a peça moldada resultante do molde.

[00044] Operações de mistura podem ser realizadas em um misturador estático ou dinâmico.

[00045] A composição de acordo com a presente invenção não é limitada com relação ao tipo de moldes, em que ela pode ser usada. Especialmente moldes para preparar uma artigos moldados, de paredes finas, em que as massas em fusão precisam percorrer longos caminhos de fluxo, podem ser obtidos através do processo descrito de um modo particularmente eficiente.

[00046] Outras adições como de agentes desmoldantes ou intensificadores de viscosidade podem, eventualmente, ser adicionados quando misturando as massas em fusão.

[00047] O tempo de residência da peça moldada no molde é dependente das circunstâncias do caso individual, por exemplo, a temperatura de injeção e da complexidade da peça moldada. Tempos de residência típica podem variar de segundos a minutos de dois dígitos. Os tempos de residência podem estar na faixa de 30 segundos a 10 minutos, por exemplo. Após o tempo de residência ter decorrido, a peça moldada é ejetada do molde.

[00048] A temperatura do molde depende das circunstâncias do caso individual, em especial sobre os componentes usados e a complexidade da moldagem. Um molde quente é tipicamente um molde tendo uma temperatura de 90 a 250°C e especialmente de 100 a 200°C.

[00049] Uma estrutura têxtil para os fins da presente invenção pode ser uma associação de fibras ou feixes de fibras. Ela pode ter uma ou mais do que uma camada. Ela pode ser, por exemplo, um tecido, malha de tricô de laço formado, trança, malha de tricô de laço estirado, estrutura fibrosa depositada ou não tecido. A estrutura têxtil na presente invenção compreende tecidos compreendendo pelo menos uma dobra, preferivelmente mais de uma dobra, malhas de tricô de laço estirado de dobra única ou múltiplas, malhas de tricô de laço formado de dobra única ou múltiplas, tranças de dobra única ou múltiplas, estruturas fibrosas depositadas, pelo menos uma dobra, preferivelmente duas ou mais dobras, de fibras alinhadas em paralelo, feixes

de fibras, fios, cordões ou cordas, em que as dobras individuais de fibras alinhadas paralelos ou feixes de fibras de fios, cordões ou cordas podem ser girados em relação uns aos outros, ou tecidos não tecidos. Preferivelmente, as estruturas têxteis estão sob a forma de tecidos ou sob a forma de dobras de fibras alinhadas paralelas ou feixes de fibras, como fios, cordões ou cordas.

[00050] Quando, no caso de estruturas fibrosas depositadas, as dobras de fibras alinhadas paralelas ou feixes de fibras, tais como fios, cordões ou cordas são girados em relação uma à outra, as dobras individuais são, cada uma mais preferivelmente giradas de um ângulo de 90° em relação umas às outras (construção bidirecional). Quando três dobras são usadas ou um múltiplo de três dobras, é também possível combinar o ângulo de rotação entre as dobras individuais para ser de 60°, e no caso de quatro dobras ou múltiplos de quatro dobras, o ângulo de rotação relativo uma à outra pode ser de 45°. Além disso, é também possível prever mais do que uma dobra de fibras feixes de fibras para ter o mesmo alinhamento. Neste caso, dobras do mesmo modo podem ser giradas umas em relação às outras, em que o número de dobras compreendendo fibras ou feixes de fibras em alinhamento igual pode ser diferente em cada uma das direções de alinhamento das fibras ou feixes de fibras, por exemplo, quatro dobras em uma primeira direção e uma dobra em uma direção girada ao mesmo em 90°, por exemplo, (construção bidirecional com direção preferencial). Uma construção quase- isotrópica é também possível, em cujo caso as fibras de uma segunda camada são giradas em 90° em relação às fibras ou feixes de fibras de uma primeira dobra e, além disso, as fibras ou feixes de fibras de uma terceira dobra são giradas em 45 ° em relação às fibras ou feixes de fibras da segunda dobra.

[00051] Isto é particularmente preferível para produzir peças moldadas reforçadas com fibras usando com estruturas têxteis com entre 2 e 10 dobras e, em especial, de 2 a 6 dobras.

[00052] As estruturas têxteis usadas compreendem, preferivelmente, as

fibras compostas de minerais inorgânicos, como carbono, por exemplo, como fibras de carbono de baixo módulo ou fibras de carbono de alto módulo, vidros silicáticos e não silicáticos de vários tipos, boro, carboneto de silício, titanato de potássio, metais, ligas metálicas, óxidos metálicos, nitretos de metal, carbonetos ou silicatos de metal, e também materiais orgânicos, tais como polímeros naturais ou sintéticos, por exemplo, poliacrilonitrilas, poliésteres, fibras de poliolefina ultra-altamente estiradas, poliamidas, poliimidas, aramidas, polímeros de cristal líquido, sulfetos de polifenileno, poliéter cetonas, poliéter éter cetonas, polieterimidas, algodão, celulose ou outras fibras naturais, por exemplo, linho, sisal, *kenaf*, cânhamo ou abacá. É dada preferência a materiais de elevado ponto de fusão, por exemplo, vidros, carbono, aramida, titanato de potássio, polímeros de cristal líquido, sulfetos de polifenileno, poliéter cetonas, poliéter éter cetonas e poliéterimidas e preferência particular às fibras de vidro, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de aço, fibras de titanato de potássio, fibras de cerâmica e/ou outras fibras ou filamentos poliméricos suficientemente resistentes ao calor.

[00053] Será apreciado que as estruturas têxteis também podem ser constituídas por fibras que diferem no material.

Exemplos

Formas de realização da invenção serão agora mais particularmente descritas, sem a invenção a ser restringida às mesmas.

Medição da massa molar (GPC) :

[00054] Medições de GPC foram realizadas por meio de bombas e detectores de Agilent. Por meio de colunas, HFIP - LG Guard, HTS PL HFIP Gel e PL HFIPgel foram usados em um forno (40°C). O eluente foi hexafluoroisopropanol com 0,05% de trifluoroacetato de potássio e a taxa de fluxo foi de 1 ml/min. A calibração foi feita usando padrões PMM distribuídos a partir de PSS.

[00055] A fração do tipo gel insolúvel foi determinada para verificar se

o peso molecular é suficientemente elevado e não é de reticulação. Para este fim, 1,5 mg de polímero foram feitos em 1 ml de hexafluoroisopropanol e agitado a 45°C durante pelo menos 4 h. Frações do tipo gel insolúveis foram removidas por filtração através de um filtro descartável Millex FG Millipore (0,2 mM) antes de qualquer medição por GPC. Após a filtração, 100 µL de solução da amostra foram injetados no instrumento de GPC. A fração do tipo gel insolúvel foi computada a partir de um fator de referência conhecido para uma poliamida aniônica em hexafluoroisopropanol, o referido fator de referência representando a razão da área de sinal para peso da amostra.

Teste de intumescimento de poliamida reticulada usando nylon - 6, como um exemplo

[00056] O teste de intumescimento de nylon - 6 reticulado foi caracterizado por meio de capacidade de intumescimento de equilíbrio Q. Q é definido como o quociente do volume final intumescida V_f em hexafluoroisopropanol (HFIP) para o volume inicial colapsado V_i, e de acordo com a fórmula I podem também ser registrados como o quociente de frações de peso de rede em géis iniciais e finais, m_i/m_f, onde ρ_{HFIP} (= 1,452 g/ml) e ρ_{PA6} (= 1,452 g/ml) representa a densidade do solvente e a densidade do nylon -6 obtido por polimerização aniônica, respectivamente.

$$Q = \frac{V_f}{V_i} = \frac{\frac{m_{hfip}}{d_{hfip}} + \frac{m_f}{d_{PA6}}}{\frac{m_f}{d_{PA6}}} = 1 + \frac{m_{hfip}}{m_f} \times \frac{d_{PA6}}{d_{hfip}} = 1 + \left(\frac{m_f - m_i}{m_f}\right) \times \frac{d_{PA6}}{d_{hfip}} = 1 + \left(1 - \frac{m_i}{m_f}\right) \times \frac{d_{PA6}}{d_{hfip}}$$

[00057] PA6 linear, sem reticulação é completamente solúvel e, assim, tem um valor V_f de 0 e, portanto, Q = 0. Um nylon-6 completamente reticulado (PA6) não se dissolve de todo, portanto, V_f é = V_i e Q é = 1. Quaisquer valores são possíveis para nylon - 6 parcialmente reticulado (PA6), o grau de reticulação aumentando com a diminuição da Q e Q o mais perto é 1. O teste de intumescimento é realizada a 25°C.

Viscosidades

[00058] As viscosidades η foram determinadas usando um

viscosímetro rotativo Physica MCR301 a temperaturas de 80°C, 100°C e 150°C. Por isso, a polietilenoimina foi dissolvida em caprolactama fundida (ponto de fusão 70°C).

Cinética

[00059] Um sensor térmico foi usado para medir a temperatura interna evoluindo ao longo de um período de 15 min. Este foi usado para preparar um diagrama de temperatura-tempo que tipicamente mostra dois picos exotérmicos para uma polimerização aniônica padronizada (sem outros aditivos) : um pico para a polimerização e um pico para a cristalização. O tempo (T_{max}) para atingir a temperatura máxima (T_{max}), do pico de polimerização foi usado em cada caso, como ponto de referência para avaliar as taxas de reação de polimerização aniônica padronizada e uma polimerização na presença de aditivos.

Polimerizações aniônicas em calorímetro (sem fibras) :

[00060] As reações de polimerização foram todas realizadas a 140°C, sob agitação em nitrogênio seco em reator de calorímetro de vidro de 50 ml selado com uma rolha de teflon sem gordura e equipado com um termopar. Os resultados são apresentados na Tabela 1. Exemplo 1 abaixo detalha o procedimento experimental.

Processo de moldagem por injeção de reação (RIM)

[00061] No processo de moldagem por injeção de reação, dois ou mais componentes foram intensivamente misturados em um misturador e imediatamente depois injetados como uma massa reativa em um molde. A polimerização ocorreu no molde. Uma vantagem adicional com RIM são as baixas viscosidades das massas em fusão processadas. Isto torna possível alcançar trajetos de escoamento mais longos e peças moldadas mais complexas. Ver também K. Stoeckhert (ed.) : Kunststoff-Lexikon, Munique, Viena, Hanser 1981.

Materiais de partida

[00062] Ativator : Bruggolen® C20 (80% diisocianato de 1,6-hexametileno bloqueado com caprolactama em caprolactama, Bruggemann KG, Heilbronn)

[00063] Catalisador: Bruggolen® C10 (caprolactama de sódio a 18% em caprolactama, Bruggemann KG, Heilbronn)

[00064] Tecido de filamento de vidro tecido : peso base 280,0 g/m^2 ± 5% determinado para DIN EN 12127, fio de urdume EC9 - 68x3 t0, fio de trama EC9 -204, 7,0 pontas/ cm ± 5%, 6,5 pegadas/ cm ± 5%, determinado de acordo com DIN EN 1049, teor de umidade abaixo de 0,1% ± 1% determinado de acordo com DIN EN 3616, espessura (valor de referência seco), 0,35 mm ± 5% determinado de acordo com DIN ISSO 4603/E.

Polietilenoimina

[00065] Mw = 25.000 g/mol, determinado a partir de GPC com dispersão da luz em hexafluoroisopropanol (HFIP) a 40°C, razão de grupos amino primários: secundários: terciários = 1:1,20:0,76; 1 g de polietilenoimina usada compreendia 16,87 mmol de grupos NH e/ou NH_2)

[00066] Exemplo comparativo 1:

[00067] 9,400 g de caprolactama e 0,200 g de ativador Bruggolen® C20 (diisocianato de 1,6 hexametileno bloqueado com caprolactama a 80% em caprolactama, Bruggemann KG, Heilbronn) foram dissolvidos no reator a 140°C. A seguir, 0,400 g de catalisador Bruggolen C10 (caprolactama de sódio a 18% em caprolactama, Bruggemann KG, Heilbronn) foram adicionados como um sólido a temperatura ambiente para a massa em fusão líquida. Um sensor térmico foi então usado para medir a temperatura interna que evolui ao longo de um período de 15 min. A seguir, a polimerização aniônica foi resfriada bruscamente por meio de resfriamento do reator, em água (10°C).

Teste de intumescimento:

[00068] 1 g do polímero obtido foi despejado em 50 mL de

hexafluoroisopropanol (HFIP), em temperatura ambiente, sob agitação. Após 5 minutos a solução tornou-se transparente e homogênea. Após filtração, o polímero foi completamente recuperado a partir do filtrado por remoção do solvente, até peso constante, sugerindo que PA6 linear era completamente solúvel em HFIP. Q = 0

Exemplo comparativo 2:

[00069] A batelada de polimerização do exemplo comparativo 1 foi repetida a 155°C. O polímero resultante também tinha raramente quaisquer reticulações.

[00070] Os resultados experimentais mostram que a adição da presente da invenção de polietilenoiminas para a polimerização aniônica ativada fornece poliamidas tendo um grau comparativamente elevado de reticulação.

Exemplo 3:

[00071] 9,370 g de caprolactama e 0,031 g de polietilenoimina foram dissolvidos no reator a 140°C. A seguir, 0,200 g de ativador Bruggolen ® C20 (diisocianato de 1,6 hexametileno bloqueado com caprolactama a 80% em caprolactama, Bruggemann KG, Heilbronn) foi adicionado como um sólido à massa em fusão líquida à temperatura ambiente. A mistura foi agitada a 140°C durante 15 min. Então, 0,400 g de catalisador Bruggolen ® C10 (caprolactama de sódio a 18% em caprolactama, Bruggemann KG, Heilbronn) foi adicionado como um sólido em temperatura ambiente para a massa em fusão líquida. Um sensor térmico foi usado para medir a temperatura interna que evolui ao longo de um período de 15 min. A seguir, a polimerização aniônica foi resfriada bruscamente por meio de resfriamento do reator, em água (10°C). A mistura de polímero formado é altamente reticulada, as frações do tipo gel - filtradas chegam a 89%. 1 g do polímero obtido foi despejado em 50 mL de hexafluoroisopropanol (HFIP), em temperatura ambiente, sob agitação. Após 10 h uma estrutura do tipo gel foi obtida. Após filtração, o polímero foi recuperado no filtro, enquanto nenhum polímero foi

detectável no filtrado após evaporação, revelando que PA6 foi insolúvel em HFIP e reticulado. O grau de intumescimento da poliamida obtida foi de 29.

Exemplos 4 e 5:

[00072] Exemplo 3 foi repetido exceto que, em cada caso foram usados 0,57% e 0,94% de Lupasol WF e 0,400 g e 0,600 g, respectivamente, de ativador Bruggolen ® C20.

Tabela 1:

Exemplo	Comp. 1	3	4	5
Lactama (% em peso)	94	93,7	91,5	89,0
Polietilenoimina (% em peso)	-	0,31	0,57	0,94
Catalisador C10 (% em peso)	4	4	4	4
Ativador C20 (% em peso)	2	2	4	6
Quantidade de substância de grupos NH e/ou NH_2 (mmol)	-	0,523	0,962	1,586
Quantidade de substância de grupos NCO (mmol)	0,81	0,81	1,62	2,43
Razão NCO/(NH e/ou NH2)	-	1,55	1,68	1,53
Diferença NCO-(NH e/ou NH2) (mmol)	-	0,287	0,658	0,844
Excesso de NCO (% em peso)	2	0,71	1,52	2,08
Tmax (°C)	186,7	182,0	185,3	185,7
tmax (s)	78	96	76	78
η [mPa·s] 80°C	8,8	9,2	13,6	15,0
η [mPa·s] 100°C	4,9	5,1	6,8	8,2
η [mPa·s] 150°C	2,0	2,2	3,1	4,0
Frações de tipo gel filtradas (%)	10	89	100	95
Grau de intumescimento Q	0	29	14	4

[00073] Os resultados experimentais mostram que a adição da presente da invenção de polietilenoiminas com a polimerização aniônica ativada fornece poliamidas tendo um grau comparativamente elevado de reticulação.

Preparação das placas reforçadas com fibra de vidro:

[00074] Artigos de poliamida moldados reforçados com fibra de vidro foram preparados por moldagem por injeção de reação (RIM), em um suporte de molde que era aquecível. Para este fim, os vários componentes foram feitos em uma máquina de moldagem de Tartler em Michelstadt. A máquina de fundição consistia em três recipientes, cada um com uma capacidade de 20 litros e cada equipado com uma bomba capaz de bombear 40-400 cm^3/min. De acordo com a tecnologia RIM, os vários componentes foram misturados em uma razão de 1:1 em um misturador dinâmico (temperatura de mistura : 122°C) a 6000 rpm. A mistura foi introduzida em um molde fechado aquecido a 155°C e cheio com oito dobras de Interglas (92125 Interglas) encoladas com

FK801). Este molde tinha dimensões de 340 x 340 x 4 mm, com uma capacidade de 360 cm^3. Após 10 min de reação no molde, a peça moldada produzida pronta foi removida. Os resultados são dados na Tabela 2. Os exemplos abaixo mostram o procedimento experimental.

Tabela 2 :

Exemplo	comp, 1	6	7
Lactama (% em peso)	94	91,5	89
polietilenoimina (% em peso)	-	0,5	1,0
catalisador C10 (% em peso)	4	4	4
ativador C20 (% em peso)	2	4	6
quantidade de substância de grupos NH e/ou NH_2 (mol)	-	0,844	1,687
quantidade de substância de grupos NCO (mol)	0,81	1,62	2,43
razão NCO/(NH e/ou NH2)	-	1,92	1,44
diferença NCO-(NH e/ou NH2) (mol)	-	0,776	0,743
excesso NCO (% em peso)	2	1,92	1,83
frações de tipo gel filtradas (%)	29	83	91

Exemplo comparativo 6: Preparação de um artigo de poliamida moldado

Composição de recipiente A:

[00075] 200 g de Bruggolen® C20 (2% em peso)

[00076] 4780 g de caprolactama (47,8% em peso)

[00077] 20 g de estearato de cálcio (0,2% em peso)

Composição de recipiente B:

[00078] 400 g de Bruggolen® C10 (4% em peso)

[00079] 4600 g de caprolactama (46% em peso)

[00080] Ativador Bruggolen ® C20 (diisocianato de 1,6 hexametileno bloqueado com caprolactama a 80% em caprolactama, Bruggemann KG, Heilbronn) e catalisador Bruggolen® (18% de caprolactama de sódio em caprolactama, Bruggemann KG, Heilbronn) foram adicionados como sólidos à massa em fusão de caprolactama nova a 112ºC em recipientes A e B sob agitação e sob N_2. O recipiente A adicionalmente foi adicionado ao mesmo 0,2% de estearato de cálcio como agente de desmoldagem interno. Então, as duas misturas foram injetadas em uma razão de 1:1 no suporte de molde fechado aquecido a 155ºC e cheias com tecido fibroso Interglas 92125 (encolado com FK801). Após 10 min a 155ºC no molde, a peça moldada produzida pronta foi removida sem problemas de desmoldagem. A placa

obtida tinha uma superfície lisa e era isenta de descolorações.

Exemplo 7:

Composição de recipiente A:

[00081] 400 g de Bruggolen® C20 (4% em peso)

[00082] 4555 g de caprolactama (45,55% em peso)

[00083] 20 g de estearato de cálcio (0,2% em peso)

[00084] 25 g de Lupasol WF ® (0,5% em peso)

Composição de recipiente B :

[00085] 400 g de Bruggolen® C10 (4% em peso)

[00086] 4600 g de caprolactama (46% em peso)

[00087] 25 g de Lupasol ® WF foram dissolvidos em recipiente A em 4755 g de caprolactama sob agitação dentro de 5 min a 140°C sob N_2. Então, 400 g de ativador Bruggolen® C20 (801,6- diisocianato de hexametileno bloqueado com caprolactama a 80% em caprolactama, Bruggemann KG, Heilbronn) foram adicionados como um sólido a 20°C. Ao mesmo tempo, 400 g de catalisador Bruggolen ® C10 (caprolactama de sódio 18% em caprolactama, Bruggemann KG, Heilbronn) foram adicionados como sólido a 20°C a 4600 g de massa em fusão de caprolactama no recipiente B. Então, as duas misturas foram injetadas em uma razão de 1:01 para o suporte de molde fechado aquecido a 155°C e cheio com tecido fibroso Interglas 92125 (encolado com FK800). Depois de 10 min a 150°C, no molde, a peça moldada produzida pronta foi retirada sem problemas da desmoldagem. A placa obtida tinha uma superfície lisa e estava livre de descolorações. A matriz de polímero formada tem um grau elevado de reticulação, as frações do tipo gel - filtradas chegam a 83%.

Exemplo 8:

Composição de recipiente A:

[00088] 600 g de Bruggolen® C20 (6% em peso)

[00089] 4330 g de caprolactama (43,30% em peso)

[00090] 20 g de estearato de cálcio (0,2% em peso)

[00091] 50 g de Lupasol WF ® (1,0% em peso)

Composição de recipiente B:

[00092] 400 g de Bruggolen® C10 (4% em peso)

[00093] 4600 g de caprolactama (46% em peso)

[00094] Exemplo 7 foi repetido exceto que 1,0% de Lupasol® WF e 6% de ativador C20 Bruggolen® foram adicionados.

[00095] Os resultados experimentais mostram que a adição da presente da invenção de polietilenoiminas para a polimerização aniônica ativada fornece poliamidas tendo um grau comparativamente elevado de reticulação. Somente as frações de baixa massa molar ainda são ainda solúveis.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição, caracterizada pelo fato de compreender

(A) pelo menos uma lactama,

(B) pelo menos um catalisador,

(C) um ativador do grupo consistindo de isocianatos, anidridos de ácido, halogenetos de acila, produtos de reação dos mesmos com (A) e misturas dos mesmos,

(D) pelo menos uma polietilenoimina,

em que o pelo menos um catalisador (B) é um catalisador para polimerização aniônica e em que a composição compreende

(i) 0,01 a 10% em peso, baseado na soma total dos componentes (A) e (D), de pelo menos uma polietilenoimina (D), e

(ii) 90 a 99,99% em peso, baseado na soma total dos componentes (A) e (D), de pelo menos uma lactama (A) e/ou poliamida obtenível a partir da referida lactama (A).

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a quantidade de razão de substância de grupos reativos de ativador (C) para grupos NH e/ou NH_2 de polietilenoimina (D) está na faixa de 1:2 a 10:1.

3. Composição de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que a polietilenoimina (D) tem um peso molecular médio ponderal na faixa de 100 a 3.000.000 g/mol, como determinado por dispersão de luz.

4. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que a polietilenoimina (D) tem uma funcionalidade amino primária e/ou secundária de 10 a 70.000 por cadeia.

5. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que o pelo menos um

catalisador (B) é selecionado do grupo consistindo em caprolactamatos de metais alcalinos, caprolactamatos de metais alcalino-terrosos, bases de metais alcalinos e misturas dos mesmos.

6. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que o pelo menos um catalisador (B) é selecionado do grupo que consiste em hidreto de sódio, sódio, caprolactamato de sódio e misturas dos mesmos.

7. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que o pelo menos um ativador (C) é pelo menos um composto selecionado do grupo que consiste em diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diacil brometo de hexametileno, diacil cloreto de hexametileno e suas misturas.

8. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que a composição tem uma capacidade de intumescimento de 1 a 50, medida em hexafluoroisopropanol.

9. Processo para preparar uma peça moldada, caracterizado pelo fato de compreender:

(a) misturar separadamente as massas em fusão preparadas

s1) compreendendo pelo menos uma lactama (A), um ativador (C) selecionado do grupo consistindo de isocianatos, anidridos ácidos, halogenetos de acila, produtos da reação dos mesmos com (A) e misturas dos mesmos e, pelo menos, uma polietilenoimina (D), e

s2), compreendendo pelo menos uma lactama (A) e, pelo menos, um catalisador (B), em que o pelo menos um catalisador (B) é um catalisador para polimerização aniônica,

(b) injetar as massas em fusão combinadas s1) e s2) em um molde quente com estrutura têxtil inserida,

(c) ejetar a peça moldada resultante do molde.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado

pelo fato de que os componentes (A) a (D) são expostos a uma temperatura de 40 a 240ºC.

11. Processo de acordo com a reivindicação 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que a estrutura têxtil é de tecidos, malhas de tricô, estruturas fibrosas depositadas, ou não tecidos, compostos de fibras de vidro, carbono e/ou aramida.

12. Peça moldada, caracterizada pelo fato de ser obtida pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações 9 a 11.