



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

(11) PI 0913692-4 B1



(22) Data do Depósito: 25/09/2009

(45) Data de Concessão: 20/08/2019

(54) Título: POLIAMIDA MODIFICADA, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA POLIAMIDA MODIFICADA E ARTIGO

(51) Int.Cl.: C08G 69/26; C08G 69/36; C08G 69/28.

(30) Prioridade Unionista: 26/09/2008 FR 0805300.

(73) Titular(es): RHODIA OPERATIONS.

(72) Inventor(es): FRANCK TOURAUD; STÉPHANE JEOL.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009062438 de 25/09/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/034805 de 01/04/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 24/03/2011

(57) Resumo: POLIAMIDA MODIFICADA, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA POLIAMIDA MODIFICADA E ARTIGO A presente invenção trata de uma poliamida modificada por um composto que compreende pelo menos um grupo hidroxila, bem como de um processo de preparação dessa poliamida, e dos artigos obtidos a partir dessa poliamida modificada. A presente invenção trata mais particularmente de uma poliamida modificada por um composto que contém pelo menos um grupo hidroxila aromático e que está quimicamente ligado à cadeia polimérica, obtido por polimerização de monômeros de poliamida com pelo menos um composto hidroxiaromático bifuncional, cujos dois grupos funcionais podem reagir com grupo funcional amina.

“POLIAMIDA MODIFICADA, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA POLIAMIDA MODIFICADA E ARTIGO”

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção trata de uma poliamida modificada por um composto que compreende pelo menos um grupo hidroxila, bem como de um processo de preparação dessa poliamida, e dos artigos obtidos a partir dessa poliamida modificada. A presente invenção trata mais particularmente de uma poliamida modificada por um composto que contém pelo menos um grupo hidroxila aromático e que está ligado quimicamente à cadeia polimérica, obtido por polimerização de monômeros de poliamida com pelo menos um composto hidroxiaromático bifuncional, cujas duas funções podem reagir com uma função amina.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] Os polímeros termoplásticos são matérias primas suscetíveis de serem convertidas, por moldagem, moldagem por injeção, injeção insuflação, extrusão, extrusão / insuflação ou fiação, em particular em vários artigos, tais como peças, por exemplo, para carroceria, que são sopradas, extrudadas ou moldadas, fios, fibras ou filmes.

[003] Existem, pelo menos, duas grandes limitações em todas essas áreas de transformação de um polímero termoplástico.

[004] A primeira dessas limitações é que os polímeros termoplásticos empregados devem se caracterizar, no estado fundido, por uma viscosidade ou um comportamento reológico compatível com os processos de modelagem mencionados acima. Esses polímeros termoplásticos precisam ser suficientemente fluidos, quando estão em fusão, para poderem ser transportados e manuseados fácil e rapidamente em alguns tipos de máquinas de modelagem.

[005] A outra restrição que pesa sobre as composições de polímeros termoplásticos está relacionada com as qualidades mecânicas que

eles têm de apresentar, depois de terem sido fundidos, modelados e endurecidos por resfriamento. Essas qualidades mecânicas são, em particular, as propriedades termomecânicas.

[006] Entre os polímeros termoplásticos, as poliamidas são polímeros que apresentam grande interesse industrial e comercial, em especial as poliamidas alifáticas. Estas poliamidas alifáticas podem ser facilmente sintetizadas e convertidas por via de fusão. No entanto, uma pesquisa está atualmente em andamento para melhorar suas propriedades mecânicas, em particular termomecânicas.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[007] A presente invenção tem por principal objeto uma poliamida modificada por um composto que compreende pelo menos um grupo hidroxila aromático quimicamente ligado à cadeia do polímero, em que a poliamida é obtida por polimerização a partir de pelo menos os seguintes monômeros:

- (i) (A1) um composto hidroxiaromático bifuncional, cujos dois grupos funcionais podem reagir com um grupo funcional amina, e
- (ii) pelo menos monômeros de poliamida escolhidos entre:
 - (B) um composto diácido carboxílico (B1), que é um diácido alifático ou cicloalifático, ou arilalifático; e (C) uma diamina alifática, cicloalifática ou arilalifática, e
 - (D) uma lactama ou um aminoácido, de preferência um que seja alifático;

[008] em que quando o monômero B for unicamente do tipo (B1), a proporção molar de monômero (A1) em relação aos monômeros (A1) e (B) está entre 0,1 e 30%, vantajosamente entre 0,5 e 25%, de preferência entre 5 e 20%. Preferencialmente, a poliamida é obtida por polimerização de, pelo menos, os seguintes monômeros:

- (A1) um composto hidroxiaromático bifuncional, cujos dois grupos

funcionais podem reagir com um grupo funcional amina,

- eventualmente, pelo menos um composto diácido carboxílico (B1) que é um diácido alifático ou cicloalifático ou arilalifático,
- pelo menos uma diamina (C) alifática, cicloalifática ou arilalifática e
- Eventualmente uma lactama ou um aminoácido (D), de preferência alifático.

[009] A poliamida modificada da presente invenção pode ser facilmente sintetizada e convertida por via de fusão e apresenta propriedades mecânicas superiores, em especial, propriedades termomecânicas superiores, às de uma poliamida não modificada.

[010] Por "grupo hidroxila aromático", entende-se um grupo hidroxila funcional ligado a um átomo de carbono que faz parte de um anel aromático.

[011] O "composto hidroxiaromático" é entendido como um composto que compreende pelo menos um grupo hidroxila aromático.

[012] Por "quimicamente ligado", entende-se ligado através de uma ligação covalente.

[013] O composto hidroxiaromático da presente invenção é um composto orgânico que compreende pelo menos um grupo hidroxila aromático.

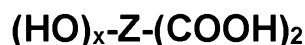
[014] Os grupos funcionais, que podem reagir com um grupo funcional amina são em particular os grupos funcionais ácidos, o grupo funcional cetona, e o grupo funcional aldeído.

[015] Por composto que possui um "grupo funcional ácido " entende-se um composto orgânico que compreende um grupo funcional ácido carboxílico ou derivado, tais como cloreto de ácido, anidrido de ácido, amida, éster.

[016] Os grupos hidroxila aromática da presente invenção não são considerados grupos funcionais que reagem com grupos funcionais ácido.

[017] Vantajosamente, o grupo hidroxila do monômero (A1) não é impedido, isto é, por exemplo, os átomos de carbono situados na posição α do grupo funcional hidroxila não são de preferência substituídos por substituintes volumosos, tais como alquilas ramificadas.

[018] O composto A1) é de preferência um composto da fórmula (I):



em que Z é um radical hidrocarbonado aromático ou arilalifático multivalente (pelo menos trivalente) e x compreende entre 1 e 10.

[019] Z pode, por exemplo, ser um radical polivalente de benzeno, de metilbenzeno, de naftaleno, de bifenila, de difenil éter, de sulfeto de difenila, de difenil sulfona, de ditolil éter, de xilileno, de dietilbenzeno, de piridina, etc.

[020] O termo "radical arilalifático" designa um radical segundo o qual pelo menos um grupo funcional ácido do composto de fórmula (I) não está ligado a esse radical por um átomo de carbono que faz parte de um anel aromático.

[021] Vantajosamente, Z compreende entre 6 e 18 átomos de carbono.

[022] O composto (A1) é de preferência escolhido entre o ácido 2-hidroxitereftálico, o ácido 5-hidroxi-isoftálico, o ácido 4-hidroxi-isoftálico, o ácido 2,5-di-hidrotereftálico.

[023] De acordo com a presente invenção, podem ser empregadas misturas de diferentes compostos (A1).

[024] A poliamida modificada da presente invenção pode ser obtida a partir em particular de um monômero diácido (B).

[025] Vantajosamente, o composto (B) é de fórmula (V) indicada a seguir:



em que R' é um radical hidrocarbonado divalente alifático, cicloalifático, aromático ou arilalifático.

[026] De preferência, o R' radical compreende entre 2 e 18 átomos de carbono.

[027] Por "diácido arilalifático" entende-se um diácido, dos quais pelo menos um dos grupos funcionais ácido não está ligado a um átomo de carbono que faz parte de um anel aromático.

[028] De acordo com um modo de realização particular do processo da presente invenção, o complexo (B) é um diácido alifático. O ácido alifático pode, por exemplo, ser escolhido entre ácido oxálico, ácido maleico, ácido succínico, ácido pimélico ou ácido azelaico. Ele pode também compreender insaturações, ou seja, por exemplo, ácido maleico ou ácido fumárico.

[029] Os ácidos dicarboxílicos podem igualmente ser escolhidos entre o ácido glutárico, o ácido adípico, o ácido subérico, o ácido sebácico, o ácido dodecanodioico, o ácido 1,2-1,3-ciclo-hexano dicarboxílico, o ácido 1,2 - ou 1,3-ciclo-hexano diacético, e o ácido 1,2 - ou 1,3-fenilenodiacético. O ácido dicarboxílico preferido é o ácido adípico.

[030] De acordo com a presente invenção, podem ser empregadas misturas de diferentes compostos (B), em particular misturas de diácidos alifáticos e diácidos aromáticos.

[031] Vantajosamente, o monômero (B) é unicamente do tipo (B1). No entanto, também é possível adicionar um monômero (B2) diácido aromático, como, por exemplo, o ácido isoftálico, o ácido tereftálico, o ácido 4,4'-benzofenona dicarboxílico, o ácido 2,5-naftalenodicarboxílico e o ácido p-t-butil isoftálico.

[032] A proporção molar de monômero (A1) em relação aos monômeros (A1), (B1) e (B2) está vantajosamente compreendida entre 0,1 e

30%, vantajosamente compreendida entre 0,5 e 25% de preferência compreendida entre 5 e 20.

[033] A poliamida modificada da presente invenção pode igualmente ser

[034] obtida a partir de um monômero (C) diamina, alifático, cicloalifático ou arilalifático.

[035] As diaminas úteis na presente invenção possuem vantajosamente a fórmula $H_2N-R-NH_2$ (VI), em que R é um radical hidrocarbonado divalente, em particular um dirradical alifático, ou arilalifático ou um derivado substituído desses dirradicais. O radical R compreende vantajosamente entre 2 e 18 átomos de carbono.

[036] Por "diamina arilalifática", entende-se uma diamina na qual pelo menos um dos grupos funcionais amina não está ligado a um átomo de carbono que faz parte de um anel aromático.

[037] Diaminas alifáticas apropriadas compreendem diaminas alifáticas de cadeia reta, tais como 1,10-diaminodecano, diaminas alifáticas de cadeia ramificada, tais como o 2-metil-1,6-diaminoexano e diaminas cicloalifáticas, tais como di (aminometil) cicloexanodiaminas.

[038] A cadeia alifática pode conter heteroátomos, tais como o enxofre ou o oxigênio, tal como representado por 3,3'-etilenodioxibis (propilamina), e ela pode também portar substituintes, tais como átomos de halogênio, que não reagem nas condições de polimerização.

[039] As diaminas podem, por exemplo, ser escolhida entre a hexametilenodiamina, a butanodiamina, a 2-metilpentametilenodiamina, a 2-metilexametilenodiamina, a 3-metilexametilenodiamina, a 2,5-dimetil hexametilenodiamina, 2,2-dimetilpentametileno diamina, a nonanodiamina, a 5-metilnonanodiamina, a dodecametilenodiamina, a 2,2,4 e 2,4,4-trimetilexametilenodiamina, a 2,2,7,7-tetrametil octametilenodiamina,

isoforonadiamina, o diaminodicicloexilmetano- e as diaminas alifática com C2-C16 que pode ser substituídas por um ou mais grupos alquila. A diamina preferida é a hexametilenodiamina.

[040] Misturas de diaminas também podem ser usadas na presente invenção.

[041] A poliamida modificada da presente invenção pode ser obtida a partir em particular de um monômero lactama ou um aminoácido (D), de preferência alifático. Vantajosamente, a lactama ou o aminoácido (D) compreende entre 2 e 18 átomos de carbono. Como exemplo dessas lactamas ou desses aminoácidos, podem ser citados a caprolactama, o ácido 6-aminoexanoico, o ácido 5-aminopentanoico, o ácido 7-amino-heptanoico, o ácido aminoundecanoico, a dodecanolactama.

[042] De acordo com a presente invenção, podem ser empregadas misturas de diferentes compostos (D).

[043] A presente invenção trata igualmente de um processo de preparação de uma poliamida modificada descrita acima por polimerização no estado fundido dos monômeros de poliamida.

[044] Pela expressão "polimerização no estado fundido", entende-se que a polimerização é realizada no estado líquido, e que o meio de polimerização não contém um solvente diferente da água, eventualmente. O meio de polimerização pode, por exemplo, ser uma solução aquosa que compreende os monômeros ou um líquido que compreende os monômeros.

[045] Vantajosamente, o meio de polimerização compreende a água como solvente. Isso facilita a agitação do meio e, portanto, a sua homogeneidade.

[046] O meio de polimerização pode também incluir aditivos, tais como limitadores de cadeia.

[047] A poliamida modificada da presente invenção é geralmente

obtida por policondensação pelo menos entre os monômeros (A1), (B), (C) e (D), presente na totalidade ou em parte, para formar cadeias de poliamida, com a formação do produto de eliminação, em particular a água, das quais uma parte pode se vaporizar.

[048] A poliamida modificada da presente invenção é geralmente obtida por aquecimento à temperatura e alta elevadas, por exemplo, de uma solução aquosa que compreende os monômeros, ou de um líquido que compreende os monômeros, a fim de evaporar o produto de eliminação, em especial a água, presente inicialmente no meio da polimerização e/ou formada durante a policondensação, evitando assim qualquer formação de fase sólida a fim de evitar que a mistura a partir da solidificação.

[049] A reação de policondensação é geralmente efetuada a uma pressão de aproximadamente 0,5-2,5 MPa (0,5-3,5 MPa), a uma temperatura de aproximadamente 100-320°C (180-300°C). A policondensação é geralmente continuada na fase fundida à pressão atmosférica ou reduzida de modo a alcançar o grau desejado de progressão.

[050] O produto de policondensação é um polímero ou pré-polímero fundido. Ele pode incluir uma fase vapor composta essencialmente de vapor do produto de eliminação, em particular de água, suscetível de ter sido formada e/ou vaporizada.

[051] Esse produto pode ser submetido a etapas de separação de fase vapor e de acabamento, a fim de alcançar o grau de policondensação desejado. A separação da fase vapor pode, por exemplo, ser realizada em um dispositivo do tipo ciclone. Esses dispositivos são conhecidos.

[052] O acabamento consiste em manter o produto de policondensação no estado fundido, sob uma pressão próxima da pressão atmosférica ou sob pressão reduzida, por um tempo suficiente para atingir o grau de progressão desejado. Essa operação é conhecida do técnico no assunto. A

temperatura da fase de acabamento é vantajosamente maior ou igual a 100°C e em todos os casos, maior do que a temperatura de solidificação do polímero. O tempo de permanência no dispositivo de acabamento é de preferência igual ou superior a 5 minutos.

[053] O produto de policondensação também pode ser submetido a uma etapa de pós-condensação em fase sólida. Essa etapa é conhecida do técnico no assunto e permite aumentar o grau de policondensação para um valor desejado.

[054] O processo da presente invenção é similar em suas condições ao processo clássico para a preparação de poliamida do tipo das obtidas a partir de ácidos dicarboxílicos e de diaminas, em particular do processo de fabricação de poliamida 66 a partir de ácido adípico e de hexametilenodiamina. Esse processo de fabricação de poliamida 66 é do técnico no assunto. O processo para a fabricação de poliamida do tipo das obtidas a partir de ácidos dicarboxílicos e diaminas utiliza geralmente, como matéria prima, um sal obtido por uma mistura em uma quantidade estequiométrica em geral em um solvente como a água, de um diácido com uma diamina. Assim, na fabricação da poli (hexametileno adipamida), o ácido adípico é misturado com hexametilenodiamina geralmente em água para obter adipato de hexametilenodiamônio, mais conhecido sob o nome de sal Nylon ou "Sal N".

[055] Assim, quando o processo da presente invenção emprega um diácido (B) e uma diamina (C), esses compostos podem ser introduzidos, pelo menos em parte, na forma de um sal de composto (B) e de composto (C). Em particular, quando o complexo (B) for o ácido adípico e o composto (C) for hexametilenodiamina, esses compostos podem ser introduzidos pelo menos em parte na forma de sal N. Isso permite ter um equilíbrio estequiométrico. Da mesma forma, quando o composto (A1) for um diácido, o composto (A1) e a diamina (C) podem ser introduzidos na forma de sal.

[056] O processo da presente invenção conduz geralmente a um polímero estatístico.

[057] A poliamida modificada obtida no final da fase de acabamento pode ser resfriada e colocada na forma de granulados.

[058] A poliamida modificada obtida pelo processo da presente invenção na forma fundida pode ser diretamente modelada ou ser extrudada e granulada, para modelagem ulterior após a fusão.

[059] A poliamida modificada da presente invenção apresenta a vantagem de poder ser facilmente transformável em via fundida, como as poliamidas alifáticas, por exemplo, o que facilita sua modelagem. Além disso, ela apresenta propriedades termomecânicas melhoradas, por exemplo, eles apresentam uma temperatura de transição vítrea mais elevada do que as poliamidas alifáticas. Finalmente, elas mostram melhores propriedades de absorção de água, em comparação com as poliamidas alifáticas.

[060] A poliamida da presente invenção pode estar na forma de uma composição à base de poliamida modificada como matriz e que compreende aditivos, tais como cargas de reforço, ignífugantes, estabilizadores de UV, estabilizadores de calor, agentes matificantes, tais como o dióxido de titânio, pigmentos, corantes, etc.

[061] A poliamida modificada da presente invenção pode ser usada como matéria-prima na área dos plásticos técnicos, por exemplo, na produção de artigos moldados por injeção ou por injeção / insuflação, extrudados por extrusão clássica ou por extrusão insuflação, ou de filmes ou pós.

[062] A poliamida modificada da presente invenção também ser modelada na forma de fios, fibras ou filamentos no estado fundido.

[063] Outros detalhes ou vantagens da presente invenção aparecerão mais claramente à luz dos exemplos dados abaixo.

EXEMPLOS**CARACTERIZAÇÕES**

[064] Conteúdos de grupos terminais ácido (GTC) e amina final (GTA): dosados por potenciometria, expressos em meq / kg.

[065] Massa molar média molar determinada pela fórmula $M_n = 2 \cdot 106 / (GTA + CTC)$ e expressas em g / mol.

[066] Ponto de fusão (T_f) e entalpia associada (ΔH_f), temperatura de cristalização no resfriamento (T_c): determinadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC), por meio de um aparelho Perkin Elmer Pyris 1, a uma velocidade de 10°C / min.

[067] Temperatura de transição vítrea (T_g), determinada no mesmo dispositivo, a velocidade de 40°C/ min.

EXEMPLO COMPARATIVO 1**PA 66 NÃO MODIFICADA**

[068] 92,6 kg (353 mol) de sal N (sal 1:1 de hexametilenodiamina e de ácido adípico), 84 kg de água desmineralizada e 6,4 g de agente antiespumante Silcolapse® 5020 foram introduzidos em um reator de polimerização. A poliamida 66 foi fabricada por um processo padrão de polimerização de tipo poliamida 66, com 30 minutos de acabamento. O polímero obtido é fundido na forma de vareta, resfriado e colocado em forma de granulado pelo corte das varetas.

[069] O polímero obtido apresenta as seguintes características: em meia-fundição, CTC = 70,2 meq / kg, GTA = 51,5 meq / kg, $M_n = 16\,430$ g / mol.

[070] A poliamida 66 é semicristalina e possui as seguintes características térmicas:

[071] $T_g = 70,6^\circ\text{C}$, $T_c = 230,9^\circ\text{C}$, $T_m = 263,7^\circ\text{C}$, $\Delta H_f = 68,4$ J / g.

EXEMPLO 1**PREPARAÇÃO DE UMA COPOLIAMIDA PA 66/6HIA 95 / 5 MOLAR**

[072] 87,3 kg (332,8 mol) de sal N (sal 1:1 de hexametenodiamina e de ácido adípico), 3,219 g de ácido 5-hidroxi-isoftálico a 99,5% (HIA) (17,6 mol), 6276 g de uma solução de hexametenodiamina (HMD) em solução na água a 32,4% em peso (17,4 mol), 81,2 kg de água desmineralizada e 6,4 g de agente antiespumante Silcolapse 5020® são introduzidos em um reator de polimerização. A copoliamida é fabricada de acordo com um processo padrão de polimerização de poliamida de tipo 66, com 35 minutos de acabamento. O polímero obtido é fundido na forma de vareta, resfriado e colocado em forma de granulado pelo corte das varetas.

[073] O polímero obtido apresenta as seguintes características: em meia-fundição: GTC = 78,4 meq / kg, GTA = 57,6 meq / kg, Mn = 14 700 g / mol.

[074] O copoliamida é semicristalina e possui as seguintes características térmicas:

[075] Tg = 76,8°C, Tc = 218,4°C, Tm = 256,2°C, ΔHf = 62,5 J / g. A copoliamida possui uma Tg superior a 6,2°C em relação à da PA 66.

EXEMPLO 2**PREPARAÇÃO DE UMA COPOLIAMIDA 66/6HIA PA 85/15**

[076] 76,9 kg (293,1 mol) de sal N (sal 1:1 de hexametenodiamina e de ácido adípico), 9462 g de ácido 5-hidroxi-isoftálico a 99,5% (HIA) (51,7 mol), 18624 g de uma solução de hexametenodiamina (HMD) em solução na água a 32,25% em peso (51,7 mol), 72,6 kg de água desmineralizada e 6,4 g de agente antiespumante Silcolapse 5020® são introduzidos em um reator de polimerização. A copoliamida é fabricada de acordo com um processo padrão para a polimerização de tipo poliamida 66, com 35 minutos de acabamento. O polímero obtido é fundido na forma da vareta, resfriado e modelado na forma de

grânulos pelo corte das hastes.

[077] O polímero obtido apresenta as seguintes características:

[078] Em meia-fundição, GTC = 82,7 meq / kg, GTA = 61,5 meq / kg, Mn = 13 870 g / mol.

[079] A copoliâmida é semicristalina e tem as seguintes características térmicas:

[080] Tg = 85,8°C, Tc = 186, 2°C, Tm = 240,4°C, ΔHf = 41,9 J/g.

A copoliâmida possui uma Tg superior a 15,2°C em relação à da PA 66.

EXEMPLOS 3 E 4

PREPARAÇÃO DE PA 66/6HIA 80/20 E 70/30

[081] Os exemplos 3 e 4A são preparados, de acordo com um processo padrão de copolimerização de tipo poliamida 66, como no exemplo 1, mas com 30 minutos de acabamento, das PA 66/6HIA de composição molar 80/20 (exemplo 3) e 70/30 (exemplo 4).

[082] As composições (todas as composições compreendem 2 g de agente antiespumante) e caracterizações desses polímeros são mencionadas na tabela 1 a seguir.

TABELA 1

Exemplo	PA 66/6HIA (molar)	Sal N (g)	HIA a 99% (g)	HMD a 32,54% na água (g)	Água (g)	Mn g/mol	Tg (°C)	Tc (°C)	Tf (°C)
3	80/20	116,3	20,4	39,6	109,2	11900	86,2	174,7	232,2
4	70/30	100,2	30,1	58,5	96,1	11000	85,3	161,2	209,9

EXEMPLO 5

PREPARAÇÃO DE UMA POLIAMIDA PA 6/6HIA 90/10

[083] 102,87 g de caprolactama (0,9 mol), 18,50 g de ácido 5-hidroxi-isoftálico (HIA) a 99,6% (0,1 mol), 36,40 g de uma solução de hexametilenodiamina (HMD) em solução na água a 32,25% em peso (0,1 mol) e 38,9 g de água desmineralizada e 2 g de agente antiespumante são introduzidos

em um reator de polimerização. A copoliamida é fabricada por um processo padrão para a polimerização de tipo de poliamida 6. O polímero obtido é fundido em forma de haste, resfriado e moldado em forma de granulado por corte das varetas. Os granulados são lavados em água quente para extrair a caprolactama e secados antes das análises.

[084] O polímero obtido apresenta as seguintes características:

[085] GTC = 113 meq/kg, GTA = 86,4 meq/kg, Mn = 10030 g/mol.

[086] A poliamida PA 90/10 6/6HIA é semicristalina e possui as seguintes características térmicas:

[087] Tg = 72,3°C, Tm = 178,6°C. O copoliamida possui uma Tg superior a 14,8°C em relação à da PA 6 (Tg = 57°,5C).

EXEMPLO 6

PREPARAÇÃO DE UMA POLIAMIDA PA 66/6T/6HIA 58.5/31.5/10

[088] 84,06 g de sal N (0,32 mol), 48,73 g de sal de 6T (sal 1:1 de hexametilenodiamina e de ácido tereftálico) (0,17 mol), 10,06 g de ácido 5-hidroxi-isoftálico a 99,6% (HIA) (0,055 mol), 19,74 g de uma solução de hexametilenodiamina (HMD) em solução na água a 32,25% em peso (0,055 mol) e 122,38 g de água desmineralizada e 2 g de agente antiespumante são introduzidos em um reator de polimerização. A copoliamida é fabricada por um processo padrão de polimerização de tipo poliamida 66 a uma temperatura final de 290°C, sem acabamento.

[089] O polímero obtido é fundido na forma de vareta, resfriado e colocado na forma de granulados por corte das varetas. Os granulados são lavados em água quente a fim de extrair a caprolactama e secados antes das análises.

[090] O polímero obtido apresenta as seguintes características:

[091] GTC = 119,5 meq/kg, GTA = 45,8 meq/kg, Mn = 12100 g/mol.

[092] A poliamida 66/6T/6HIA 58.5/31.5/10 é semicristalina e possui as seguintes características térmicas:

[093] $T_g = 96,3^{\circ}\text{C}$, $T_c = 208,7^{\circ}\text{C}$, $T_m = 261,1^{\circ}\text{C}$, $\Delta H_f = 35,6 \text{ J/g}$. A copoliamida possui uma T_g superior a 26°C em relação à da PA 66.

REIVINDICAÇÕES

1. POLIAMIDA MODIFICADA, por um composto que compreende pelo menos um grupo hidroxila aromático quimicamente ligado à cadeia do polímero, caracterizada pela poliamida ser obtida por polimerização a partir de pelo menos os seguintes monômeros:

(i) (A1) um composto hidroxiaromático bifuncional, cujos dois grupos funcionais podem reagir com um grupo funcional amina, e

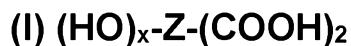
(ii) pelo menos monômeros de poliamida escolhidos entre:

- (B) um composto diácido carboxílico que é (B1), um diácido alifático ou cicloalifático ou arilalifático, isto é, um diácido no qual pelo menos um dos grupos funcionais ácidos não está ligado ao átomo de carbono que faz parte de um anel aromático; e (C) uma diamina alifática, cicloalifática ou arilalifática, e

- (D) uma lactama ou um aminoácido, de preferência que um seja alifático;

em que quando o monômero B for unicamente do tipo (B1), a proporção molar de monômero (A1) em relação aos monômeros (A1) e (B) está entre 0,1 e 30%,

em que o composto (A1) é um composto de fórmula (I):



em que Z é um radical hidrocarboneto aromático ou arilalifático polivalente (pelo menos trivalente) e x é compreendido entre 1 e 10.

2. POLIAMIDA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por Z compreender entre 6 e 18 átomos de carbono.

3. POLIAMIDA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizada pelo composto (A1) ser escolhido entre o ácido 2-hidroxitereftálico, o ácido 5-hidroxi-isoftálico, o ácido 4-hidroxi-isoftálico e o ácido 2,5-di-hidroxitereftálico.

4. POLIAMIDA, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo composto (B) ter a seguinte fórmula (V):



em que R' é um radical hidrocarboneto bivalente alifático, cicloalifático ou arilalifático.

5. POLIAMIDA, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo radical R' compreender entre 2 e 18 átomos de carbono.

6. POLIAMIDA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 a 5, caracterizada pelo composto (B) ser um diácido alifático.

7. POLIAMIDA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo composto (C) ter a seguinte fórmula (VI):



em que R é um radical hidrocarboneto bivalente alifático, cicloalifático ou arilalifático.

8. POLIAMIDA, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo radical R compreender entre 2 e 18 átomos de carbono.

9. POLIAMIDA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pela lactama ou o aminoácido (D) compreender entre 2 e 18 átomos de carbono.

10. POLIAMIDA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pela proporção molar de monômero (A1) em relação aos monômeros (A1) e (B) estar entre 0,5 a 25%.

11. POLIAMIDA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pela proporção molar de monômero (A1) em relação aos monômeros (A1) e (B) estar entre 5 a 20%.

12. PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA POLIAMIDA MODIFICADA, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado por ser pela polimerização no estado fundido dos monômeros (A1) e/ou (B) e/ou (C) e/ou (D), conforme definidos em qualquer uma das

reivindicações 1 a 11.

13. ARTIGO, caracterizado por ser obtido pela modelagem a partir da poliamida modificada, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 11.

14. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por ser formado por moldagem, moldagem por injeção, injeção/insuflação, extrusão/insuflação, extrusão ou fiação.