

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 91.949

REQUERENTE: RHÔNE-POULENC CHIMIE, francesa, com sede em
25, Quai Paul Doumer, 92408-Courbevoie,
França,

EPÍGRAFE: "Processo para a preparação de poliamidas amor-
fas à base de ácidos dicarboxílicos aromáticos
e de diaminas alifáticas"

INVENTORES: Geneviève Galland,
Jean Coquard,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

França, 13 de Outubro de 1988, sob o Nº 88/14299

4.

RHONE-POULENC CHIMIE

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLIAMIDAS AMORFAS
À BASE DE ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS AROMÁTICOS E
DE DIAMINAS ALIFÁTICAS"

MEMORIA DESCRITIVA

A presente invenção diz respeito a um novo processo para a preparação de (co)poliamidas amorfas a partir de pelo menos um ácido dicarboxílico aromático comportando de 8 a 18 átomos de carbono e de pelo menos uma diamina alifática linear ou ramificada, comportando de 6 a 12 átomos de carbono.

As poliamidas lineares totalmente alifáticas do tipo nylon, de peso molecular elevado, possuem numerosas propriedades físicas e químicas que as tornam aptas para a produção de uma grande variedade de produtos moldados tais como fibras, filmes e outros objectos moldados. A poli-hexametilenoadipamida ou nylon 6,6 é um exemplo de poliamida com um desenvolvimento muito importante.

Estes polímeros mostram, no entanto, um certo número de defeitos cuja importância é função da utilização que se tem em vista, como por exemplo uma contracção durante a moldagem que pode não ser insignificante, uma recrudescência de água que pode ser importante e consequentemente uma estabilidade dimensional à humidade que pode ser insuficiente e propriedades mecânicas afectadas pela humidade ambiente que, além disso, descem a temperaturas superiores a 100°C.

E

Numerosas patentes descrevem poliamidas com grupos diferentes, tais como nomeadamente as poliamidas com grupos mistos alifáticos e aromáticos . A introdução de ciclos aromáticos acarreta uma subida do ponto de fusão ou de amolecimento e da temperatura de transição vítrea, tendo por consequência nomeadamente uma melhor conservação das propriedades mecânicas a altas temperaturas. Poliamidas típicas desta natureza são, por exemplo, os copolímeros amorfos obtidos a partir do ácido isoftálico (60 a 90 % em moles na mistura dos diácidos), de ácido tereftálico e de hexametilenodiamina (ver pedido de patente de invenção norte-americana Nº 3.382.216).

Para preparar (co)polímeros amorfos semelhantes, a arte anterior propõe, por exemplo, a utilização da técnica de policondensação segundo a qual se faz reagir o (ou os) halogeneto(o) carboxílico(o), como por exemplo o (ou os) cloreto(s) de diácido(s) com a (ou as) diamina(s) operando no seio de um dissolvente isento de vestígios de água. É igualmente necessário, para uma melhor eficácia da policondensação, dissolver no meio reaccional uma base orgânica susceptível de reagir com o hidrácido libertado quando da reacção de acilação. Uma vez terminada a policondensação, isola-se o polímero, geralmente por precipitação no seio de um não dissolvente. Este tipo de processo não apresenta um grande interesse industrial nomeadamente por causa do custo bastante elevado dos di-halogenetos de ácidos carboxílicos aromáticos iniciais e da complexidade da aparelhagem que deve permitir manipular volumes importantes de líquidos em relação à quantidade de polímero produzido.

Um outro modo de preparação das (co)poliamidas à base

de ácido(s) dicarboxílico(s) aromático(s) e de diamina(s) alifática(s), conhecido da arte anterior, consiste no processo clássico tipo nylon 6,6 de policondensação em massa fundida. Introduzem-se quantidades estequiométricas de diamina(s) e de diácido(s) carboxílico(s), juntando água, se necessário, numa autoclave de aço inoxidável. E, por vezes, vantajoso preparar antes um sal de diamina(s) e de diácido(s) carboxílico(s). Aquecem-se os reagentes a uma temperatura compreendida entre mais ou menos 200° e 220°C sem deixar de agitar. Elimina-se a água presente e aumenta-se a temperatura até cerca de 250-280°C. A esta temperatura continua-se a agitar a mistura reacçãoal durante algum tempo à pressão atmosférica e, eventualmente, a uma pressão inferior, numa corrente de azoto, até ao momento em que a poliamida atinge o peso molecular e a viscosidade desejados; para obter no fim desta etapa (co)poliamidas que permitam fazer, após moldagem, artigos moldados, dotados de boas propriedades mecânicas, é geralmente necessário continuar a policondensação até ao momento em que o (co)polímero atingiu as características de viscosidade, expressas sob a forma de índice de viscosidade (IV) medido no seio de metacresol a 25°C, no seio de uma solução contendo 0,5g de polímero seco em 100 cm³ de dissolvente, pelo menos iguais a 100 ml/g. Ora, neste campo de viscosidade, deparamo-nos com o problema seguinte: a (co)poliamida no estado fundido escorre dificilmente facto pelo qual se torna difícil retirá-la correctamente da autoclave que serviu para a preparar; mais precisamente, a pressão de trasfega é elevada, o tempo de trasfega é longo e o valor de trasfega é fraco.

Um dos objectivos da presente invenção é proporcionar

Um processo para a preparação em massa fundida (ou fase líquida) de (co)poliâmidas à base de pelo menos um ácido dicarboxílico aromático com 8 a 18 átomos de carbono e pelo menos uma diamina alifática, linear ou ramificada, com 6 a 12 átomos de carbono tendo um nível de IV suficiente, ou pelo menos igual a 100 ml/g e, de preferência, compreendido entre 130 ml/g e 150 ml/g, com o qual não se verificam os inconvenientes da trasfega já citados.

Um outro objectivo da presente invenção, é proporcionar um processo que conduza a (co)poliâmidas amorfas tendo uma excelente transparência. O estado de transparência é nomeadamente observado sobre granulados de polímero no estado fundido após um rápido arrefecimento, por exemplo por imersão em água a 20°C. Um polímero transparente presta-se bem ao fabrico, por exemplo, de filmes de embalagem, de reservatórios técnicos, de vidros de segurança, de balizas luminosas.

Um outro objectivo ainda da presente invenção é proporcionar um processo utilizando uma aparelhagem em que as condições de funcionamento podem ser facilmente fixadas para obter (co)poliâmidas sob a forma de policondesados correspondentes ao estado de equilíbrio das reacções de amidificação que se desenvolvem.

Soube-se agora que se podia satisfazer totalmente os objectivos citados graças a um novo processo conforme com a presente invenção.

Mais precisamente, a presente invenção diz respeito a um processo para a preparação de (co)poliâmidas amorfas operando em descontínuo e em massa fundida, segundo o qual se policon-

denso pelo menos um ácido dicarboxílico aromático com 8 a 18 átomos de carbono, com pelo menos uma diamina alifática, linear ou ramificada, comportando 6 a 12 átomos de carbono, sendo o referido processo caracterizado pelo facto de ser conduzido mediante o enchimento das duas fases seguintes:

- uma primeira fase: na qual se prepara separadamente, de maneira conhecida em si, segundo um processo clássico de policondensação do tipo nylon 6,6 a partir de composições quer contendo o (ou os) diácido(s) e a (ou as) diamina(s) e eventualmente um catalisador, quer contendo o (ou os) seu(s) sal(sais) e, eventualmente, um catalisador, operando num sistema fechado de tipo autoclave, eventualmente na presença de água dois pre-polímeros desequilibrados tendo cada um deles um IV compreendido no intervalo de 70 a 96 ml/g:

* Comportando um dos pré-polímeros grupos terminais COOH excedentários, quer dizer, preparado com quantidades de constituintes da composição inicial de forma que a diferença:

$$d1 = \text{GT COOH} - \text{GT NH}_2$$

em que GT COOH representa a taxa de grupos terminais COOH

e GT NH_2 representa a taxa de grupos terminais NH_2

fique compreendida no intervalo de 170 a 260 meq/Ag, sendo a determinação das taxas de grupos terminais efectuada segundo as indicações dadas em seguida na presente memória descritiva, e

* Comportando o outro pré-polímero grupos terminais NH_2 excedentários, quer dizer, preparado com quantidades de constituintes da composição inicial tais que a diferença:

$$d2 = \text{GT NH}_2 - \text{GT COOH}$$

esteja compreendida no intervalo de 170 a 260 meq/kg;

- uma segunda etapa na qual:

* se mistura directamente no estado sólido os dois pré-polímeros desequilibrados, de uma forma qualquer que permita uma boa homogeneização, em proporções ponderais tais que a diferença :

$$\Delta_{GT} = \sum GT \text{ COOH (pré-polímeros)} - \sum GT \text{ NH}_2 \text{ (pré-polímeros)}$$
 se situe, em valor absoluto, no intervalo compreendido entre 100 meq/kg e 160 meq/kg; depois

* realiza-se a reacção de acabamento da policondensação, efectuando a post-condensação no estado fundido dos dois pré-polímeros desequilibrados, operando a quente numa extrusora-desgaseificadora comportando um ou vários parafusos:

. sendo os parâmetros de funcionamento essenciais da referida extrusora-desgaseificadora os seguintes: a temperatura da zona de reacção que se situa no intervalo compreendido entre 255°C e 295°C, a pressão de desvolatilização desta zona que se situa no intervalo compreendido entre 2.10^2 Pa e 1000.10^2 e o tempo de permanência da mistura na extrusora-desgaseificadora, que se situa no intervalo compreendido entre 30 segundos e 2 minutos,

. e sendo escolhidos nos intervalos atrás citados, de maneira a obter à saída da extrusora-desgaseificadora (co)poli-amidas sob a forma de policondensados no estado de equilíbrio das reacções de amidificação e com um IV compreendido entre 100 ml/g e 150 ml/g.

No que se disse anteriormente, a diferença GT das taxas de grupos terminais COOH e NH₂ é a que é estabelecida ao

nível do conjunto dos dois pré-polímeros desequilibrados e é calculada de modo conhecido em si, a partir das taxas de grupos terminais e das proporções respectivas de cada um dos pré-polímeros desequilibrados postos em mistura.

Ainda no que se disse anteriormente, a expressão "zona de reacção", define a zona da extrusora-desgaseificadora que é aquecida, compreendida entre a zona de alimentação e a fieira terminal, onde os dois pré-polímeros desequilibrados em mistura se encontram no estado fundido, são submetidos a forças de corte de graus variáveis e sofrem a reacção de post-condensação desejada, necessitando a eliminação, através de uma desgaseificação apropriada, da água de condensação formada.

Composições iniciais (cf. primeira fase) quer contendo o ácido isoftálico e/ou o ácido tereftálico e hexametilenodiamina e eventualmente um catalisador, quer contendo o(s) seu(s) sal(sais) e eventualmente um catalisador, são perfeitamente adaptadas para usar o processo segundo a presente invenção. Vantajosamente, parte-se de composições quer contendo o ácido isoftálico, e/ou o ácido tereftálico e a hexametilenodiamina e eventualmente um catalisador, quer o (s) seu(s) sal(sais) e eventualmente um catalisador, nas quais a quantidade de ácido isoftálico na mistura dos dois ácidos está compreendida no intervalo de 60 a 90 % em moles.

No quadro deste vantajoso método operatório, vamos agora examinar em maior detalhe como são preparados os dois pré-polímeros desequilibrados utilizados no processo da presente invenção.

O pré-polímero comportando grupos terminais COOH excedentários pode ser preparado fazendo reagir, eventualmente em presença de água, os compostos consistindo em:

- C1, quer numa mistura: ácido isoftálico + ácido tereftálico + hexametilenodiamina + eventualmente um catalisador, comportando números equivalentes de grupos COOH e NH_2 ,
- C2, quer seja no sal estequiométrico: ácidos (isofáltico + tereftálico)/hexametilenodiamina, utilizado só ou em mistura e eventualmente com um catalisador,
- C3, quer seja na mistura: sal estequiométrico ácido isofáltico/hexametilenodiamina + sal estequiométrico ácido tereftálico/hexametileno + eventualmente um catalisador,
- a quantidade de ácido isofáltico, na mistura dos diácidos utilizados para fabricar os compostos C1, C2 ou C3, está compreendida no intervalo de 60 a 90 % em moles,
- o valor da diferença $\text{dl} = \text{GT COOH} - \text{GT NH}_2$ sendo ajustado ao valor desejado pelo acrescento de um excesso calculado de ácidos isofáltico (a quantidade de ácido isofáltico, na mistura dos ácidos acrescentados a título de excesso, estando também neste caso compreendida no intervalo de 60 a 90 % em mole) no composto C1, C2 ou C3; mais precisamente, este excesso, expresso em percentagem molecular dos diácidos em excesso segundo a relação:

$$\frac{\text{número total de moles de diácidos} - \text{número de moles de diácidos do composto C1, C2 ou C3}}{\text{número de moles de diácidos do composto C1, C2 ou C3}} \times 100$$

deve situar-se no intervalo compreendido entre 2,1 % e 3,4 %.

Tratando-se do modo prático de preparar o pré-polímero com agrupamentos terminais COOH excedentários, far-se-á notar que consiste geralmente em efectuar as seguintes operações:

- leva-se progressivamente através de aquecimento a mistura inicial a uma pressão de vapor de água compreendida no intervalo possuindo um valor superior à pressão atmosférica de 3 MPa. A pressão de vapor de água desejada é obtida por aquecimento progressivo durante um tempo compreendido entre 10 minutos e 2 horas até uma temperatura compreendida entre 180 e 220°C;
- depois, mantendo-se a pressão no valor da pressão autogénea, elimina-se por destilação regular, num período de tempo compreendido entre 30 minutos e 1 hora e trinta minutos, a água presente na mistura reactiva de modo a elevar a temperatura da massa de fim de destilação para um valor compreendido entre 230 e 250°C;
- diminui-se então progressivamente a pressão, durante um tempo compreendido por exemplo entre 40 minutos e 2 horas, do valor da pressão autogénea até ao valor da pressão atmosférica e ao mesmo tempo eleva-se a temperatura da massa a um valor compreendido entre 260 e 280°C; e
- por fim, acaba-se a pré-polimerização deixando-se reagir a mistura reaccional à temperatura compreendida entre 260 e 280°C durante tempo suficiente, por exemplo da ordem de 10 minutos a 50 minutos, permitindo obter um pré-polímero da viscosidade desejada.

O pré-polímero com agrupamentos terminais NH_2 excedentários pode ser preparado de um modo semelhante ao empregado para

o pré-polímero com agrupamentos terminais COOH excedentários. É de notar que neste caso, o valor da diferença $d2 = GT\ NH_2 - GT\ COOH$ é regulado para o valor desejado juntando um excesso calculado de hexametilenodiamina (dito excesso 1) no composto C1, C2 ou C3 ; este excesso 1, expresso na percentagem molar de diamina em excesso segundo a relação:

$$\frac{\text{número total de moles de diamina} - \text{número de moles de diamina do composto C1, C2 ou C3}}{\text{número de moles de diamina do composto C1, C2 ou C3}} \times 100$$

deve estar compreendida no intervalo entre 2,1 % e 3,4 %.

No caso do pré-polímero com agrupamentos terminais COOH excedentários, como no caso do pré-polímero com agrupamentos terminais NH_2 excedentários, pode ser vantajoso utilizar uma quantidade de diamina(s) (hexametilenodiamina no quadro do modo operativo vantajoso citado) que é superior à necessária (ou seja no quadro do modo operativo vantajoso: quantidade para obter a equivalência entre os grupos COOH e NH_2 no composto C1, C2 ou C3 + excesso 1 no caso do pré-polímero com agrupamentos terminais NH_2 excedentários) de modo a introduzir na mistura reaccional um excesso de diamina(s) (dito excesso 2) permitindo compensar a perda deste reagente que pode intervir aquando da operação de destilação e/ou aquando da operação de descompressão na autoclave; no quadro do modo operativo vantajoso este excesso 2, expresso pela percentagem molar de hexametilenodiamina em excesso segundo a relação:

....

$$\frac{\text{número total de moles de diamina} - \text{número de moles de diamina necessária}}{\text{número total de moles de diamina necessária}} \times 100$$

está compreendido por exemplo no intervalo de 0,1 a 3 %.

Na presente memória descritiva, a pressão a que se faz referência é sempre a pressão absoluta.

Por "água presente na mistura reaccional", entende-se a água que se forma durante a policondensação do (ou dos) diácido(s) com a (ou as) diamina(s), e eventualmente a água introduzida à partida com os constituintes da mistura reaccional. A quantidade de água eventualmente introduzida à partida não é crítica e pode variar em largos limites.

Para a condução da primeira fase do processo segundo a presente invenção, pode utilizar-se a (ou as) diamina(s) no estado sólido, no estado fundido ou sob a forma de uma solução aquosa, o (ou os) sal(sais) de diácido(s) e de diamina(s) pode (ou podem) igualmente ser introduzido(s) no estado sólido, no estado fundido ou sob a forma de uma solução aquosa.

Segundo a modalidade preferida de utilização da primeira fase do processo segundo a presente invenção, cada pré-polímero desequilibrado é preparado a partir dos reagentes sob a forma de sal(sais) estequiométrico(s) derivado(s) de diácido(s) e de diamina(s) / sal estequiométrico ácido isoftálico + tereftálico) / hexametilenodiamina no caso do modo operativo vantajoso citado / e utilizando um catalisador (composto C2 no caso do modo operativo vantajoso). Para realizar por um lado a estequiometria no fabrico do (ou dos) sal(sais) de diácido(s) e

de diamina(s) e por outro lado o exceder voluntário da estequiometria por adição de ácido(s) (para atingir o valor d1 desejado) ou de diamina(s) (para atingir o valor d2 desejado), pode-se operar por pesagem precisa dos reagentes de título perfeitamente conhecido no momento da utilização. É preferível controlar a estequiometria pela medição do pH de soluções, amostras obtidas por diluição do (ou dos) sal(sais) no dissolvente apropriado.

Tratando-se do catalisador que pode ser utilizado, este consiste geralmente quer num composto (α), quer num composto (β), designando (α) um mono- ou poliacido inorgânico oxigenado ou um mono- ou poliacido orgânico oxigenado diferente de um ácido carboxílico, em que pelo menos uma das funções ácido possui uma constante de ionização pKa na água a 25°C igual ou inferior a 4, designando (β) um sal alcalino ou alcalino-terroso deste ácido.

Como ácidos fortes convenientes podem citar-se como exemplo:

- entre os oxiácidos inorgânicos, os ácidos sulfurosos, sulfúrico, hipofosforoso, fosforoso, ortofosfórico ou pirofosfórico;
- entre os oxiácidos orgânicos:

. os ácidos organossulfônicos de fórmula geral R_1-SO_3H (I) na qual R_1 representa: um radical alquilo linear ou ramificado com 1 a 6 átomos de carbono; um radical fenilo eventualmente substituído por 1 a 3 radicais alquilo com 1 a 3 átomos de carbono; um radical fenilalquilo com 1 a 3 átomos de carbono no resíduo alquilo e do qual o núcleo benzénico pode

eventualmente ser substituído por 1 a 3 radicais alquilo com 1 a 3 átomos de carbono; ou um radical naftilo eventualmente substituído por 1 a 4 radicais alquilo com 1 a 3 átomos de carbono;

. os ácidos organofosfônicos de fórmula geral $R_2-P(O)(OH)_2$ (II) na qual R_2 representa um radical alquilo, um radical fenilo ou um radical fenilalquilo, tendo cada um desses radicais a definição dada antes para R_1 ;

. os ácidos organofosfínicos de fórmula geral $R_3R_4-P(O)(OH)_2$ (III) na qual R_3 e R_4 , iguais ou diferentes, representam cada um, um radical alquilo linear com 1 a 3 átomos de carbono; um radical fenilo ou um radical fenilalquilo, tendo cada um um destes últimos por definição a dada antes para R_1 ;

. os ácidos organofosfonosos de fórmula geral $R_5H-P(O)(OH)_2$ (IV) na qual R_5 representa: um radical alquilo linear ou ramificado com 1 a 4 átomos de carbono (estando a ramificação excluída para um radical alquilo com 4 átomos de carbono), um radical fenilo ou um radical fenilalquilo, tendo cada um destes últimos o significado dado antes para R_1 .

É preferível utilizar como ácido forte (α), os ácidos derivados do fósforo e nomeadamente os ácidos hipofosforosos, fosforosos, ortofosfórico, pirofosfórico, metilfosfónico fenilfosfónico, benzilfosfónico, dimetilfosfínico, difenilfosfínico, metilfenilfosfínico, dibenzilfosfínico, metilfosfonoso, fenilfosfonoso ou benzilofosfonoso.

Quanto ao sal de ácido (β), utilizam-se geralmente sais de metais alcalinos ou alcalino-terrosos derivados dos oxiácidos inorgânicos ou orgânicos (α).

Utiliza-se de preferência como sal (β), os que são to-

talmente solúveis na mistura reaccional. Entre esses sais (β) preferidos, são convenientes os sais de sódio e de potássio procedentes dos tipos particulares de oxiácidos inorgânicos ou orgânicos (α) que se citaram antes. Os sais (β) que são particularmente convenientes são os sais de sódio e de potássio procedentes de ácidos preferidos derivados do fósforo nomeadamente os citados antes.

As proporções de ácido forte (α) ou de sal (β), expressas em percentagem em peso em relação ao pré-polímero final, estão geralmente compreendidas entre 0,01 e 1 % e, de preferência, entre 0,01 e 0,5 %.

O processo de acordo com a presente invenção comporta uma segunda fase que consiste em misturar nas proporções dadas os dois pré-polímeros desequilibrados, e efectuar depois a sua pós-condensação no estado fundido numa extrusora-desgaseificadora.

A propósito da condução desta segunda fase, são de notar os seguintes pontos :

Se bem que seja possível começar com uma mistura de dois pré-polímeros desequilibrados para a qual a diferença Δ_{GT} que se mencionou antes é, em valor relativo, quer um número positivo (a mistura é maioritária em grupos COOH reactivos) quer um número negativo (a mistura é então maioritária em grupos NH_2 reactivos), será preferível começar com uma mistura na qual a diferença Δ_{GT} é um número positivo, estando os riscos de ramificação por reacções secundárias nesse caso minimizadas.

A diferença Δ_{GT} e os parâmetros de funcionamento es-

senciais da referida extrusora-desgaseificadora consistindo, como indicado antes, na temperatura da zona de reacção, a pressão de desvolatilização dessa zona e o tempo de permanência na extrusora são os parâmetros que não são independentes. Deve ser entendido que uma boa condução da segunda fase do processo segundo a presente invenção pode ser obtida para uma diferença $\triangle GT$ dada, colocando por exemplo o valor da temperatura da zona de reacção no intervalo que lhe diz respeito e escolhendo os valores dos dois outros parâmetros nos intervalos que lhes dizem respeito, pela aplicação dos conhecimentos comuns do homem da profissão, nomeadamente as que dizem respeito à variação da pressão (do vapor de água) de desvolatilização em função do nível do IV desejado para o polímero e as que dizem respeito à influência dos tempos de reacção sobre a amidi-ficação.

Mais especificamente, no caso operatório vantajoso antes citado, que utiliza ácido isoftálico (60 a 90% em mole na mistura de diácidos), o ácido tereftálico e a hexametileno-diamina, pode ser obtida uma boa condução da segunda fase do processo segundo a presente invenção, com vista a atingir os valores de IV situados por exemplo no intervalo preferido entre 130 e 150 ml/g.

- Colocando o valor da temperatura da zona de reacção no intervalo que lhe diz respeito entre 255 e 295°C.
- escolhendo o valor da pressão de desvolatilização segundo as indicações do seguinte quadro:

...

Δ GT (meq/Kg)	Pressão (10^2 Pa)
-----	-----
100	entre 500 e 900
120	entre 200 e 700
140	entre 5 e 400
160	entre 5 e 250

- e fixando um tempo de permanência, compreendido no intervalo entre 30 segundos e 2 minutos, num valor permitindo obter à saída da extrusora um policondensado correspondente ao estado de equilíbrio das reacções de amidificação.

Quanto à própria extrusora-desgaseificadora, o tipo de aparelho utilizável não é crítico dado que está adaptado para permitir a mistura de matérias plásticas no estado fundido e está equipado com um dispositivo que permite eliminar as matérias voláteis ou gasosas. Como exemplo de aparelhos utilizáveis citam-se: as extrusoras-desgaseificadoras monoparafuso tais como nomeadamente as extrusoras disponíveis no mercado sob as marcas: BRABANDER, PRODEX, REIFENHAUSER, SAMAFOR, THORET; extrusoras-desgaseificadoras de duplo parafuso, tais como, nomeadamente, as extrusoras disponíveis no comércio sob as marcas: BUSS, ZSK, LEISTRITZ. De preferência, utilizar-se-á uma extrusora-desgaseificadora de duplos parafusos.

É evidente que, no processo segundo a presente invenção, a composição dos reagentes iniciais pode também compreender diversos aditivos correntemente utilizados aquando da preparação de poliamidas convencionais. Estes aditivos são nomeadamente agentes limitadores de cadeia tais como particularmente

os ácidos monocarboxílicos como por exemplo o ácido acético, os agentes nucleares, os estabilizantes de natureza variada..

O processo segundo a presente invenção permite realizar sem problemas técnicas de preparação de (co)poliamidas amorfas transparentes que podem ser transformadas de modo conveniente segundo as técnicas usuais para dar origem a objectos moldados dotados de boas propriedades mecânicas. Tratando-se das condições de transformação, as (co)poliamidas obtidas à saída do processo segundo a presente invenção partindo por exemplo de ácido isoftálico (60 a 90 % em mole na mistura dos diácidos), de ácido tereftálico e de hexametilendiamina podem facilmente ser injectadas utilizando uma temperatura da matéria compreendida entre 260 e 330°C onde não há risco de degradação e a uma pressão média de injeção da matéria da ordem de por exemplo 5 MPa a 9 MPa. Tratando-se das propriedades mecânicas, entende-se definir por este termo nomeadamente os valores de resiliência como a resistência testada em choque multi-axial instrumentado (tal como a medição nas condições definidas antes) que podem ser bastante superiores a 80 J no caso por exemplo das copoliamidas de ácido isoftálico, de ácido tereftálico e de hexametilendiamina citados antes.

Os exemplos seguintes ilustram de modo não limitativo como pode ser posta em prática a presente invenção.

Nestes exemplos efectua-se um certo número de contrôles. Do mesmo modo, medem-se diversas operações. Indicam-se em seguida os modos operatórios e/ou as normas segundo os quais estes contrôlos e medidas de propriedades foram efectuados.

...

- DETERMINAÇÃO DAS TAXAS DE AGRUPAMENTOS TERMINAIS SOBRE
PRÉ-POLÍMEROS:

Esta determinação realiza-se pelo doseamento potencio-
métrico da solução do pré-polímero na mistura trifluoroetanol/
/clorofórmico 70/30 em peso para uma solução de ácido trifluo-
rometanossulfônico 0,02 N no nitrobenzeno. No caso de um pré
polímero com agrupamentos terminais COOH excedentários, esta
titulação pelo ácido trifluorometanossulfônico é seguida de
uma titulação de retorno, sobre a mesma amostra, por uma solu-
ção de hidróxido de tetrabutilamônio 0,1 N no seio de tolueno.
A exploração da curva potenciométrica comportando dois saltos
de potencial permite a determinação do teor de agrupamentos
terminais COOH e NH_2 . Os resultados são dados em miliequiva-
lentes grama (meq) por quilograma de pré-polímero (meq/kg).

- ÍNDICE DE VISCOSIDADE:

Este índice determina-se a 25°C segundo a norma interna-
cional ISO 307, edição de 1977, no seio de uma solução contendo
0,5 g de polímero (seco durante 2 horas a 60°C sob uma corren-
te de argon) em 100 cm³ de metacresol.

- EXAME DA TRANSPARÊNCIA:

O estado de transparência é observado à vista desarmada
por um lado nos granulados de polímero obtidos pelo corte do
junco recolhido à saída da extrusora e arrefecido por imersão
rápida num banho de água a 20°C e, por outro lado, nas provetas
de tipo barra moldadas por injeção de dimensões 60 x 60 x 2 mm,

preparadas como abaixo indicado:

- RESISTÊNCIA AO CHOQUE MULTIAXIAL:

Esta determinação faz-se a 23°C nas provetas de tipo barra citadas antes, condicionadas em EHO (= 0 % de humidade relativa), segundo as indicações da norma NF T 51118 nas seguintes condições:

- massa do percutor : 20 Kg
- altura da queda : 1 m,
- velocidade do impacto : 4,1 m/s
- energia disponível : 168 J,
- percutor hemisférico de diâmetro : 20 mm

O resultado é dado sob forma da energia total consumida no choque, expressa em Joules (J).

Tratando-se de provetas permitindo avaliar a transparência e medir a resistência ao choque multiaxial, preparem-se por moldagem com a ajuda de uma máquina da marca BATTENFELD - tipo BSKM 100/70 DS 2000 - em que as condições de funcionamento serão indicadas nos exemplos que seguem.

Exemplo 1

Neste exemplo descreve-se a preparação de uma copoli-amida amorfa e transparente, a partir de ácido isoftálico (70 % em mole na mistura de diácidos), de ácido tereftálico (30 % em mole na mistura de diácidos) e de hexametilenodiamina, tendo um índice de viscosidade (IV) igual a 140 ml/g.

Primeira fase de preparação dos pré-polímeros
desequilibrados;

- 1) Pré-polímero nº 1 com agrupamentos terminais COOH exce-
dentários:

. Preparação do sal estequiométrico ácido (isoftálico +
+ tereftálico)/hexametilenodiamina em solução aquosa:

Opera-se num reactor em aço inoxidável de 500 litros mu-
nido:

- de um sistema de aquecimento por serpentina alimentado por
vapor de água em que a pressão é mantida constante entre
 $4 \cdot 10^5$ Pa e $5 \cdot 10^5$ Pa,
- de um agitador de tipo turbina (velocidade 1500 voltas/minu-
to),
- de um sistema permitindo colocar sob pressão de azoto,
- de um circuito permitindo condensar e recolher os produtos
voláteis.

Introduz-se a frio no reactor mantido sob uma corrente
ligeira de azoto:

- 291,077 Kg de uma solução aquosa a 32,4% em peso de hexame-
tilenodiamina (813,008 moles de hexametilenodiamina),
- 83,447 Kg de água destilada,
- 94,472 Kg de ácido isoftálico (569,106 moles),
- 40,488 Kg de ácido tereftálico (243,902 moles).

Eleva-se a temperatura da massa para 60°C e agita-se a
mistura durante 2 horas mantendo a corrente de azoto. Ajusta-
-se em seguida o pH do sal para $7,60 \pm 0,05$ por adição sucessi-
va de pequenas quantidades de hexametilenodiamina ou de uma mis-
tura de ácido isoftálico/ácido tereftálico 70/30 em mole (pH medido a 20°C
numa solução aquosa a 10% em peso de sal). Obtêm-se assim uma

solução aquosa a 45 % em peso de sal perfeitamente estequiométrico.

Após 3 purgas com azoto por colocação a uma pressão de 3.10^5 Pa e descompressão, efectua-se em 45 minutos a concentração da solução aquosa de sal de 45 % em peso para 70 % em peso, por evaporação à pressão atmosférica de uma parte da água presente no meio.

- Policondensação em autoclave:

A aparelhagem utilizada é constituída por uma autoclave de 500 litros em aço inoxidável agitada e equipada para trabalhar até 300°C e 26.10^5 Pa de pressão. Está munida:

- de um sistema de aquecimento por fluido portador de calor de duplo invólucro,
- de um agitador de tipo âncora (velocidade 16 voltas/minuto),
- de um sistema que permita a existência de uma corrente de azoto,
- de um circuito permitindo condensar e recolher os produtos voláteis.

Na autoclave pré-aquecida, introduz-se:

- 327,6 Kg da solução aquosa de sal estequiométrico a 70 % em peso que foi preparado antes,
- 2,834 Kg de ácido isoftálico (17,073 moles) e 1,215 kg de ácido tereftálico (7,317 moles) em suspensão em 10 litros de água destilada (percentagem molar de diácidos em excesso = 2,9 %),
- 2,329 Kg de uma solução aquosa com 32,4 % em peso de hexame-

tilenodiamina (percentagem molar de hexametilenodiamina em excesso = 0,8 %) para compensar as perdas que se produzem durante o decorrer das operações de destilação e de descompressão,

- 200 g de uma solução aquosa de ácido hipofosforoso com 50 % em peso,
- 100 cm³ de antiespuma de silicone.

Após 3 purgas com azoto a uma suspensão de $3 \cdot 10^5$ Pa e depois descompressão, eleva-se a temperatura da massa a 215°C em 10 minutos mantendo a pressão autogénea. Atinge-se 1,9 MPa de pressão. Destila-se a uma pressão constante de 1,9 MPa em 1 hora e 10 minutos a água presente no meio reaccional de modo a atingir uma temperatura da massa de 250°C. Descomprime-se até à pressão atmosférica em 1 hora e 30 minutos e ao mesmo tempo eleva-se a temperatura da massa a 260°C. O pré-polímero, que foi posto sob agitação desde que a temperatura da massa ultrapassou 230°C, é mantido sob agitação a 260°C à pressão atmosférica durante cerca de 30 minutos para atingir o equilíbrio de amidificação. O pré-polímero é então trasfegado da autoclave sob uma corrente de azoto e granulado após arrefecimento com água.

As características medidas nesse pré-polímero, chamado pré-polímero nº 1, são as seguintes:

GT COOH	GT NH ₂	d ₁	IV
(meq/Kg)	(meq/Kg)	(meq/Kg)	(ml/g)
262,5	21,4	241,1	74,7

- 2) Pré-polímero nº 2 com grupos terminais NH₂ excedentários:
O modo operativo é idêntico ao descrito para a obten-

ção do pré-polímero nº 1 com grupos terminais COOH excedentários. A única diferença situa-se ao nível das cargas que são introduzidas no autoclave e que são as seguintes:

- 327,6 Kg da solução aquosa de sal estequiométrico com 70 % em peso,
- 6,520 Kg de uma solução aquosa com 32,4 % em peso de hexametilenediamina (percentagem molar de hexametilenediamina em excesso = 2,19 %, dito, excesso 1) para regular a diferença $d_2 = \text{GT NH}_2 - \text{GT COOH}$ do pré-polímero
- 6,113 Kg de uma solução aquosa com 32,4 % em peso de hexametilenediamina (percentagem molar de hexametilenediamina em excesso = 2,01 %, dito excesso 2) para compensar as perdas que ocorrem no decurso das fases de destilação e de descompressão,
- 200 g de uma solução aquosa de ácido hipofosforoso com 50 % em peso,
- 100 cm³ de antiespuma de silicone.

As características medidas no pré-polímero obtido, chamado pré-polímero nº 2, estão resumidas abaixo:

GT COOH	GT NH ₂	d ₂	IV
(meq/Kg)	(meq/Kg)	(meq/Kg)	(mL/g)
18,575	191,5	172,925	95,0

Segunda fase de post-condensação em extrusora-desgaseificadora:

Misturam-se os dois pré-polímeros nº 1 e nº 2 no estado sólido nas proporções respectivas de 79,6 % em peso e 20,4 % em peso operando num misturador de tipo MORITZ e depois tritura-

-se a mistura. Utilizando estas proporções, a diferença

$\Delta GT = GT \text{ COOH (pré-polímeros)} - GT \text{ NH}_2 \text{ (pré-polímeros)}$ é da ordem de 157 meq/kg.

Com a mistura precedente, alimenta-se a tremonha de uma extrusora-desgaseificadora com parafusos duplos co-rotativos de marca LEISTRITZ, comportando parafusos de diâmetro D igual a 34 mm e de comprimento igual a 35 D, compreendendo: uma zona de alimentação (comportando a tremonha), uma zona de reacção aquecida (comportando um poço de desgaseificação) e uma fieira. Os principais parâmetros de funcionamento da extrusora-desgaseificadora são os seguintes:

- temperatura da zona de reacção : 260-270°C,
- temperatura da fieira : 860°C,
- pressão da desvolatilização : 130.10^2 Pa
- velocidade de rotação dos parafusos : 150 voltas/minuto,
- débito de matéria : 6 kg/h,
- tempo de permanência : 1 minuto.

Arrefece-se rapidamente o polímero recolhido à saída da extrusora sob a forma de junco, num banho de água a 20°C, depois corta-se em granulados que são acondicionados em sacos estanques para evitar qualquer retomar de humidade antes de moldagem por injeção. Os granulados de polímero são perfeitamente transparentes. O índice de viscosidade do polímero assim obtido é de 140 ml/g.

As provetas moldadas por injeção a partir do polímero obtido apresentam um estado de transparência perfeito. A resistência ao choque multiaxial traduz-se por um valor (média de

várias medidas) da energia total consumida de 110 J.

A propósito de moldagem das provetas, esta realiza-se numa máquina BATTENFELD nas seguintes condições: temperatura da matéria: 330°C, temperatura do molde : 80°C, pressão da matéria de injeção : 7,8 MPa e pressão de manutenção: 5 MPa.

A título de ensaio comparativo (ensaio A), reproduziu-se o exemplo 1 com os mesmos reagentes e catalisador, mas na segunda fase misturaram-se os pré-polímeros nº 1 e nº 2 em proporções tais que a diferença $\Delta_{GT} = \sum GT_{COOH} \text{ (pré-polímero)} - \sum GT_{NH_2} \text{ (pré-polímeros)}$ é igual a 80 meq/kg.

Mais precisamente, misturam-se os dois pré-polímeros nº 1 e nº 2 no estado sólido, nas proporções respectivas de 61,1 % em peso e 38,9 % em peso.

Os parâmetros de funcionamento da extrusora são idênticos aos do exemplo 1, excepto no que diz respeito ao débito que aqui é igual a 5 kg/h (tempo de permanência : 70 segundos) e à pressão de desvolatilização que é regulada para $200 \cdot 10^2$ Pa. à saída da extrusora, o polímero é arrefecido em água a 20°C, granulado e acondicionado em saco estanque para evitar qualquer absorção de humidade antes da moldagem por injeção. O índice de viscosidade do polímero obtido nestas condições vale 247 ml/kg. Os granulados de polímero não são completamente transparentes.

A moldagem por injeção das provetas necessita, com o polímero obtido à saída deste ensaio comparativo, de uma temperatura de matéria bastante superior a 330°C e uma pressão de matéria de injeção superior a 9 MPa. Além disso, as provetas

injectadas não são de todo transparentes.

Exemplo 2

Neste exemplo descreve-se a preparação de uma copoli-amida amorfa e transparente, a partir de ácido isoftálico (70 % em mole na mistura dos diácidos), de ácido tereftálico (30 % em mole na mistura dos diácidos) e hexametilenodiamina, tendo um IV de 105 ml/g.

Primeira fase de preparação dos pré-polímeros desequilibrados:

Opera-se exactamente como indicado antes no exemplo 1.

Segunda fase de pós-condensação numa extrusora-desgaseificadora:

Opera-se aqui também exactamente como indicado no exemplo 1, excepto no que diz respeito à pressão de desvolatilização que é regulada para $400 \cdot 10^2$ Pa em vez de $130 \cdot 10^2$ Pa.

O IV do polímero obtido nestas condições é igual a 105 ml/g. Os granulados de polímero são perfeitamente transparentes.

As provetas moldadas por injeção (temperatura da matéria: 290°C ; temperatura do molde: 80°C ; pressão da matéria de injeção 6 MPa; pressão de manutenção: 3 MPa) apresentam um estado de perfeita transparência. A resistência ao choque multi-axial conduz a um valor de energia total consumida de 88 J.

Rei-

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1.- Processo descontínuo e em massa fundida para a preparação de (co)poliamidas amorfas, de acordo com o qual se promove a policondensação de pelo menos um ácido dicarboxílico aromático comportando 8 a 18 átomos de carbono com pelo menos uma diamina alifática, linear ou ramificada, comportando 6 a 12 átomos de carbono, caracterizado pelo facto de ser conduzido mediante o encadeamento das duas fases seguintes:

- primeira fase: na qual se prepara separadamente - segundo um processo de policondensação do tipo 6,6-nylon, a partir de composições quer contendo o(s) diácido(s) e a(s) diamina(s) e eventualmente um catalisador, quer contendo o(s) seu(s) sal (sais) e, eventualmente, um catalisador, operando num sistema fechado do tipo autoclave, eventualmente na presença de água - dois pré-políme

ros desequilibrados tendo cada um deles um IV compreendido no intervalo de 70 a 96 ml/g:

* comportando um dos pré-polímeros grupos terminais COOH excedentários, quer dizer, preparado com quantidades de constituintes da composição inicial tais que a diferença:

$$dl = GT \text{ COOH} - GT \text{ NH}_2$$

em que GT COOH representa a taxa de grupos terminais COOH e GT NH₂ representa a taxa de grupos terminais NH₂,

fique compreendida no intervalo de 170 a 260 meq/Kg, e

* comportando o outro pré-polímero grupos terminais NH₂ excedentários, quer dizer, preparado com quantidades de constituintes compreendidas entre 170 e 260 meq/kg;

- uma segunda fase na qual:

* se mistura directamente no estado sólido os dois pré-polímeros desequilibrados, de uma forma qualquer que permita uma boa homogeneização, em proporções ponderais tais que a diferença:

$$\Delta GT = \sum GT \text{ COOH (pré-polímeros)} - \sum GT \text{ NH}_2 \text{ (pré-polímeros)}$$

se situe, em valor absoluto, no intervalo compreendido entre 100 meq/Kg e 160 Meq/Kg; depois

* realiza-se a reacção de acabamento da policondensação, efectuando a post-condensação no estado fundido dos dois pré-polímeros desequilibrados, operando a quente numa extrusora/desgaseificadora comportando um ou vários parafusos:

. sendo os parâmetros de funcionamento essenciais da referida extrusora os seguintes: a temperatura da zona de reacção que

se situa no intervalo compreendido entre 255°C e 295°C, a pressão de desvolatização desta zona que se situa no intervalo compreendido entre $2 \cdot 10^2$ Pa e $1000 \cdot 10^2$ e o tempo de permanência da mistura na extrusora/desgaseificadora, que se situa no intervalo compreendido entre 30 segundos e 2 minutos,

. e sendo escolhidos nos intervalos atrás citados, de maneira a obter a saída da extrusora/desgaseificadora (co)poliamidas sob a forma de policondensados no estado de equilíbrio das reações de amidificação e com um IV compreendido entre 100 ml/g e 150 ml/g.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de, durante a primeira fase, cada pré-polímero desequilibrado ser preparado utilizando reagentes sob a forma de um sal ou sais estequiométrico(s) derivado(s) de diácido(s) e de diamina(s) e utilizando um catalisador.

3.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo facto de o catalisador utilizado ser um composto (α) ou (β), designando (α) um mono- ou poliácido inorgânico oxigenado ou um mono- ou poliácido orgânico oxigenado diferente de um ácido carboxílico, em que pelo menos uma das funções ácido possui uma constante de ionização pka na água a 25°C igual ou inferior a 4, designando (β) um sal alcalino ou alcalino-terroso deste ácido.

4.- Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de as proporções de ácido forte (α) ou de sal (β), expressas em percentagem em peso em relação ao pré-polímero final, estarem compreendidas entre 0,01 e 1%.

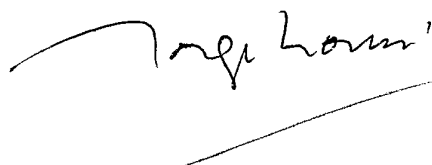
5.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de, na segunda fase, se partir de uma mistura de dois pré-polímeros desequilibrados para os quais a diferença ΔGT é, em valor relativo, um número positivo.

6.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo facto de, na primeira fase, o reagente ácido inicial ser o ácido isoftálico e/ou o ácido tereftálico e de o reagente aminado ser a hexametilenediamina.

7.- Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo facto de o reagente ácido ser o ácido isoftálico mais o ácido tereftálico, situando-se a quantidade de ácido isoftálico na mistura dos dois ácidos no intervalo compreendido entre 60 e 90% em moles, e de o reagente aminado ser a hexametilenediamina.

Lisboa, 11 de Outubro de 1989

O Agente Oficial da Propriedade Industrial



R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLIAMIDAS AMORFAS À BASE DE ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS AROMÁTICOS E DE DIAMINAS ALIFÁTICAS"

A presente invenção diz respeito a um processo para a preparação de (co)poliamidas amorfas a partir de ácido(s) dicarboxílico(s) aromático(s), nomeadamente o ácido isoftálico e/ou o ácido tereftálico e de diamina(s) alifática(s) nomeadamente a hexametileno-diamina.

De acordo com este processo, prepara-se, numa primeira fase, a partir dos reagentes citados, dois pré-polímeros desequilibrados de baixa viscosidade, um com agrupamentos terminais COOH excedentários, o outro com grupos terminais NH_2 excedentários; depois, numa segunda fase, misturam-se directamente no estado sólido os dois pré-polímeros desequilibrados em proporções dadas e efectua-se a sua post-condensação, no estado fundido, numa extrusora-desgaseificadora comportando um ou mais veios.

As (co)poliamidas amorfas assim preparadas são perfeitamente transparentes e podem-se moldar facilmente por injeção para dar origem a objectos moldados dotados de boas propriedades nomeadamente em caso de choque multiaxial.

Lisboa, 11 de Outubro de 1989

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

