

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 96.772

REQUERENTE: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, com D-6230
Frankfurt am Main 80, República Federal da
Alemanha

EPÍGRAFE: "Processo para a preparação de poliamidas com-
pletamente aromáticas"

INVENTORES: Dr. Günter Keil,
Dr. Reiner Hess,
Dr. Jochen Rapp,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.
República Federal da Alemanha, 15 de Fevereiro de 1990,
sob o N.º.: P 40 04 652.4

4

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

**"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLIAMIDAS
COMPLETAMENTE AROMÁTICAS"**

A presente invenção refere-se a novas poliamidas completamente aromáticas do tipo de ácido dicarboxílico-diamina, que podem ser fiadas a partir das suas soluções em solventes orgânicos, assim como a estruturas formadas fabricadas a partir delas, tais como fios, fibras, polpa de fibra, películas, folhas e membranas, com um módulo inicial (módulo de elasticidade) muito grande, assim como ao processo para a sua preparação.

As poliamidas aromáticas (poliaramidas) são, como se sabe, matérias primas de elevada estabilidade térmica e química, assim como com pequena combustibilidade. Assim, por exemplo, as fibras e folhas dessas matérias primas possuem muito boa estabilidade mecânica, como elevada resistência e elevado módulo inicial (módulo de elasticidade) e são apropriadas para utilização em vários domínios - por exemplo para reforço de plásticos ou como materiais de filtração.

A preparação dos polímeros necessários para isso realiza-se o mais convenientemente possível de maneira em si conhecida

por reacção de diaminas aromáticas com dicloretos de ácidos dicarboxílicos aromáticos no seio de dissolventes orgânicos apróticos do tipo de amida (N,N-dimetil-acetamida, N-metil-pirrolidona, N,N,N',N'-tetrametil-ureia e semelhantes) - eventualmente na presença de halogenetos de cálcio ou de lítio e neutralização do ácido clorídrico formado, por exemplo com óxido de cálcio.

As poliaramidas com maior resistência mecânica e grande módulo inicial são aquelas em que os compostos de amida estão orientados coaxialmente ou quase paralelamente uns aos outros de modo que se obtêm moléculas de polímeros com a forma de pequenas hastes rígidas.

Uma poliamida típica deste tipo é, por exemplo, a poli-(p-fenileno-tereftalamida). Fios deste material são descritos na memória descritiva da patente de invenção alemã 22 19 703.

Esta poliamida possui uma série de vantagens, mas, no entanto, a sua preparação e o seu processamento são muito difíceis. Por causa da difícil solubilidade em dissolventes orgânicos polares - na realidade também na presença de sais inorgânicos como cloreto de cálcio ou cloreto de lítio como agentes auxiliares da dissolução - este polímero separa-se a partir do meio reaccional ao fim de um curto intervalo de tempo após a sua formação. Tem de ser isolado, lavado, seco e, em seguida, novamente dissolvido numa solução de fiação. O dissolvente preferido

para a preparação da solução de fiação é ácido sulfúrico concentrado, o que provoca problemas especiais de manipulação (segurança no trabalho, corrosão) e descarga dos resíduos.

Investigou-se, portanto, um processo para evitar estas dificuldades desenvolvendo copoliamidas que têm boa solubilidade nos dissolventes conhecidos das amidas, em que se possa fiar também bem e cujos filamentos se caracterizem, depois do estiramento, por possuírem valores de resistência mecânica elevados e módulos iniciais elevados.

Assim, por exemplo, na patente de invenção alemã DE-A-21 44 126, descreve-se a preparação de poliamidas aromáticas solúveis com elevado módulo de elasticidade, de acordo com a qual as 3-(p-aminofenoxi)-4-amino-benzanilidas substituídas, mediante reacção com cloreto de tereftaloílo, originam poliamidas muito solúveis, as quais podem ser fiadas com obtenção de filamentos com bons valores da resistência mecânica e do módulo inicial e podem ser estiradas.

A elevada solubilidade é provocada, neste caso, pela orientação meta e pelo átomo de oxigênio em ponte.

Na memória descritiva da patente de invenção alemã 25 56 883 e na memória descritiva publicada para inspecção pública do pedido de patente de invenção alemã 30 07 063,

descrevem-se copoliamidas obtidas a partir de ácido tereftálico, p-fenileno-diamina e éter 3,4'-diamino-difenílico que originam soluções isotrópicas em dissolventes de amidas, que podem ser fiadas com facilidade. Os filamentos conseguem, mediante um estiramento muito intenso, ter valores elevados da resistência mecânica e valores médios do módulo. Nestes dois processos acabados de referir, é inconveniente o facto de as diaminas assimétricas necessárias apenas poderem ser preparadas e purificadas por meio de processos muito dispendiosos.

Por este motivo, nas memórias descritivas publicadas para inspecção pública dos pedidos de patente de invenção alemã DOS 35 10 655 e 36 05 394, da patente de invenção europeia EPA 0 199 090 e da patente de invenção norte-americana US 4 847 354, descrevem-se tereftalamidas com três componentes de diamina em proporções determinadas e bem definidas que são muito solúveis nos dissolventes das amidas e por processamento originam fios ou folhas com uma muito boa resistência mecânica e módulo.

Por causa do teor de componentes de cadeia não aromáticos, como, por exemplo, grupos -O- ou -CH₂-, os módulos das amidas referidas nas memórias descritivas mencionadas em último lugar têm módulos que não são suficientemente grandes para determinadas finalidades.



Os fios da poli-(p-fenileno-tereftalamida) descrita na memória descritiva da patente de invenção alemã 22 19 703 antes mencionada só conseguem atingir módulos iguais no máximo a 99 N/tex depois de um tratamento térmico posterior dispendioso (veja-se também a memória descritiva da patente de invenção norte-americana US 37 67 756, coluna 11, e a memória descritiva da patente de invenção alemã DP 22 19 703, página 14).

Portanto, já foram anteriormente reivindicadas tereftalamidas obtidas a partir de misturas de três diaminas aromáticas sem componentes da cadeia não aromáticos, que originam filamentos com elevadas resistências mecânicas e módulo muito elevado (pedidos de patente de invenção alemã P 38 35 405, P 38 35 419 e P 38 35 441).

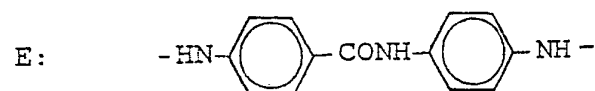
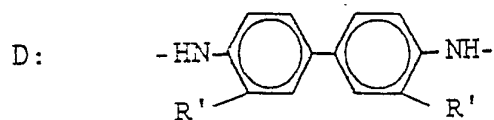
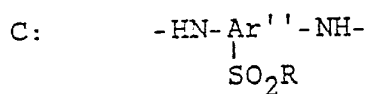
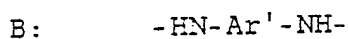
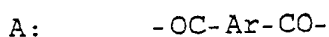
Constitui um inconveniente destes produtos o facto de não serem muito solúveis nos dissolventes de amidas e, por consequência, as soluções ficarem não homogêneas por um insignificante arrefecimento - por exemplo, em partes das instalações frias - em consequência de se terem ultrapassado os limites de solubilidade. Além disso, na maior parte dos casos, é necessário adicionar um sal para melhorar a solubilidade - isto é, o sal obtido por neutralização - o que requer a utilização de intensivos processos de lavagem dos filamentos.

A presente invenção tem como objectivo, portanto, proporcionar copoliâmidas aromáticas que se podem transformar em estruturas de formas adequadas com utilização de dissolventes de amidas, as quais se caracterizam por uma série de propriedades físicas específicas. Na fabricação de fios e de fibras, deve poder obter-se, depois dos correspondentes processos de estiramento, especialmente elevadas resistências mecânicas e módulos iniciais muito elevados. Os monómeros necessários para a preparação das copoliâmidas devem ser facilmente acessíveis e as soluções de polímero obtidas por policondensação devem poder ser facilmente fiadas ou formadas depois do processo de filtração e do correspondente desgasamento directamente.

A requerente conseguiu descobrir agora copoliâmidas aromáticas de um novo tipo, que consistem principalmente em componentes da cadeia aromáticos substituídos na posição para e que, apesar disso, são muito solúveis nos dissolventes das amidas - e efectivamente, de modo preponderante, sem necessidade de sal adicional - e que podem ser processadas de modo a fazer-se a obtenção de estruturas têxteis de formas adequadas, como fios, fibras, polpa de fibra e folhas. É comum a estas copoliâmidas do novo tipo o facto de conterem grupos alquil-sulfonilo como cadeias laterais que aumentam a solubilidade.

Estas copoliâmidas de acordo com a presente invenção possuem pelo menos 95 % em moles, de preferência 100 % em moles,

de unidades estruturais exclusivamente ligadas na posição para que se repetem, em que a unidade estrutural A é já existente e se realiza a escolha no máximo de três unidades estruturais B, C, D e E



e contêm até 5 % em moles de unidades estruturais F e/ou G que derivam de ácidos dicarboxílicos aromáticos (F') e/ou de diaminas aromáticas (G') ligadas na posição m, em que a soma das proporções molares das partes estruturais A + F e a soma das proporções molares das unidades estruturais de B, C, D, E e G são essencialmente iguais.

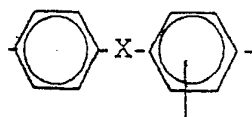
Nestas fórmulas,

os símbolos $-Ar-$ e $-Ar'-$ representam radicais aromáticos bivalentes cujas ligações de valência C-N- estão na posição para ou

na posição coaxial comparável ou paralela e que são substituídos por um ou dois substituintes inertes, como um radical alquilo inferior ou um átomo de halogênio e

o símbolo -Ar''- representa um radical aromático trivalente que,

depois da eliminação do radical $\text{-SO}_2\text{R}$, tem a mesma significação que -Ar- ou -Ar'- ou também representa um grupo de fórmula geral



em que o símbolo X representa um substituinte bivalente com uma das fórmulas -O- , -NHCO- , $\text{-SO}_2\text{-}$ ou -CO- ,

o símbolo -R representa um radical alquilo inferior, e

o símbolo -R' representa um radical alquilo inferior ou alcoxi.

Os radicais alquilo inferior e alcoxi possuem cadeias de átomos de carbono com um até quatro átomos de carbono e, de preferência, são lineares.

Os radicais aromáticos bivalentes que o símbolo -Ar- representa, em que as ligações de valência se encontram na



posição para ou em posição coaxial comparável ou paralela, são radicais aromáticos com um núcleo ou dois núcleos condensados, como, por exemplo, fenileno-1,4, naftileno-1,4, naftileno-1,5, naftileno-2,6 e 1,4-difenileno.

Os radicais aromáticos bivalentes que o símbolo -Ar'- representa, em que as ligações de valência estão na posição para ou em posição coaxial comparável ou paralela, são radicais aromáticos com um núcleo ou dois núcleos condensados, como, por exemplo, fenileno-1,4, naftileno-1,4, naftileno-1,5 e naftileno-2,6. A significação preferida para -Ar- e -Ar'- é fenileno-1,4.

Os radicais -Ar- e -Ar'- podem ser mono-substituídos ou di-substituídos por radicais alquilo inferior que são radicais alquilo com um até quatro átomos de carbono, de cadeia linear ou ramificada, ou por átomos de halogênio, em especial por átomos de flúor, cloro ou bromo.

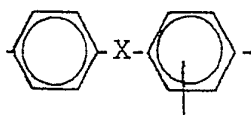
Os substituintes alquilo preferidos são radicais alquilo de cadeia linear e interessam em especial metilo e etilo. O substituinte halogênio preferido é o cloro.

As poliamidas de acordo com a presente invenção podem conter os radicais -Ar- e -Ar'- não substituídos e os radicais -Ar- e -Ar'- substituídos por alquilo e/ou halogênio um ao lado do outro em proporções variáveis.

Neste caso, a poliamida pode conter um ou vários tipos de radicais -Ar- e -Ar'- substituídos; por exemplo, pode conter radicais -Ar- e/ou -Ar'- exclusivamente substituídos por metilo, mas também pode conter parte de radicais -Ar- e/ou -Ar'- com substituintes alquilo diferentes e/ou com substituintes halogêneo.

No entanto, as poliamidas de acordo com a presente invenção podem também conter radicais -Ar- e -Ar'- exclusivamente não substituídos ou substituídos. Por razões de custo, preferem-se as poliamidas de acordo com a presente invenção que contêm apenas radicais -Ar- e -Ar'- não substituídos ou que contêm até cerca de 30 % em moles de radicais -Ar- e -Ar'- substituídos.

Os radicais aromáticos trivalentes que são significações do símbolo -Ar''-, em que as ligações de valência C-N estão
|
na posição para ou numa posição coaxial comparável ou paralela, são radicais aromáticos com um ou dois grupos condensados, como, por exemplo, fenileno-1,4, naftileno-1,4, naftileno-1,5 e naftileno-2,6, nos quais o grupo sulfo-alquilo assume uma outra posição livre qualquer, mas também sistemas com a fórmula de estrutura.





A diamina de fórmula II pode ser preparada por reacção de 1-cloro-2-metano-sulfonil-4-nitrobenzeno com 4-nitrofenol ou 4-aminofenol e subsequente hidrogenação.

Uma possibilidade de preparação da diamina de fórmula III é a reacção de 1-amino-2-metil-sulfonil-4-nitrobenzeno com cloreto de 4-nitrobenzoílo e subsequente hidrogenação.

Muito embora estes grupos de alquil-sulfonilo não sejam componentes de cadeia principal do polímero, mas sim sejam grupos das cadeias laterais, de acordo com a experiência da requerente, ao longo de uma série de monómeros iguais com proporção crescente de alquil-sulfonilo, o módulo inicial dos filamentos diminui, de modo que tem de encontrar-se uma solução de compromisso entre a solubilidade e o módulo.

Os radicais alquilo inferior que podem ser a significação de -R são de cadeia linear ou ramificada e têm um a quatro átomos de carbono. De preferência, -R representa radicais de cadeia linear e, especialmente, radicais com um ou dois átomos de carbono. De maneira especialmente preferida, o símbolo -R representa metilo.

Os radicais especialmente preferidos como significações de -R' são metilo e metóxi.



As copoliamidas de acordo com a presente invenção contêm, no total, apenas quatro componentes e, na realidade,



isto é, contêm apenas três componentes de amina e, na realidade, C e D em combinação ou com B ou com E.

As unidades estruturais B, C, D e E que derivam das diaminas condensadas na poliamida estão presentes nas poliamidas aromáticas de acordo com a presente invenção apenas nos seguintes intervalos de percentagem em moles (calculada em relação à quantidade total dos componentes de diamina) :

B : 25 % a 47,5 % em moles, preferivelmente 25 % a 30 % em moles,

C : 7,5 % a 30 % em moles, preferivelmente 10 % a 25 % em moles,

D : 45 % a 67,5 % em moles, preferivelmente 50 % a 65 % em moles,

E : 20 % a 40 % em moles, preferivelmente, 25 % a 37,5 % em moles.

Juntamente com as unidades estruturais com ligações que se dirigem na posição para ou se opõem na posição coaxial ou paralela comparável, as poliamidas de acordo com a presente invenção podem conter até 5 % em moles (relativamente a todas as unidades estruturais) de unidades estruturais F e G que se encontram na posição meta.

As unidades estruturais F e G que contêm ligações na posição meta, no sentido utilizado na presente memória descritiva, são aquelas que contêm um núcleo aromático cujas ligações na cadeia da molécula do polímero estão na posição meta uma em relação à outra.

Essas unidades estruturais são, por exemplo, os radicais de ácido isoftálico, m-fenileno-diamina, 3,4'-diamino-difenilo ou os seus produtos de substituição por alquilo e/ou alcoxi, ou 3,4'-diamino-benzanilida ou 3',4-diamino-benzanilida.

É evidente para os especialistas na matéria que a soma de todas as unidades estruturais derivadas de ácidos aromáticos (A + F) e a soma de todas as unidades estruturais derivadas de aminas aromáticas B, C, D, E e G devem ser essencialmente iguais, isto é, devem ter diferenças no máximo iguais a cerca de 1 %, de preferência, no máximo iguais a 0,2 %, especialmente dentro do quadro das possibilidades práticas de medição e de dosagem.

As poliamidas aromáticas de acordo com a presente invenção são solúveis em dissolventes polares apróticos orgânicos e podem processar-se directamente a partir dessas soluções de maneira a obterem-se as estruturas finais.

As estruturas assim obtidas caracterizam-se por uma combinação de muito boas propriedades tecnológicas.

Estas propriedades tecnológicas, em ligação com a boa solubilidade em dissolventes orgânicos e com a possibilidade de processamento vantajosa do ponto de vista económico e ecológico resultante, representam um enriquecimento valioso da técnica no campo das poliamidas completamente aromáticas.

As propriedades tecnológicas excelentes das estruturas finais obtidas de acordo com a presente invenção dependem da incorporação dos componentes de amina B, C, D e E dentro dos limites indicados antes. Como é evidenciado por meio dos ensaios de comparação descritos mais adiante, as propriedades tecnológicas diminuem fortemente fora das combinações de monómeros indicadas e fora das proporções percentuais também indicadas.

As poliaramidas aromáticas com apenas os componentes aminados B, D e E são já conhecidas.



Assim, sabe-se que se podem inserir nas poliamidas radicais do ácido tereftálico e de p-fenileno-diamina, por exemplo, como se refere na memória descritiva da patente de invenção alemã 22 19 703 citada antes. Estes produtos não são praticamente solúveis nos dissolventes de amidas.

A utilização de benzidinas e de 4,4'-diamino-benzanilida como componentes de aramidas é também conhecida.

A utilização de diaminas aromáticas que contêm grupos de alquil-sulfonilo (C') para aumentar a solubilidade de poliamidas formadas exclusivamente a partir de diaminas ligadas na posição para não é conhecida até hoje, tanto quanto a requerente sabe.

Como se conclui das publicações mencionadas antes, as poliamidas em questão são insolúveis na maior parte dos agentes dissolventes das amidas ou os filamentos fiados a partir de dissolventes orgânicos possuem apenas propriedades medíocres.

Pelo contrário, as poliamidas de acordo com a presente invenção que foram preparadas por utilização de misturas dos componentes aminados B + C + D ou C + D + E dentro de determinados intervalos de concentração, surpreendentemente são solúveis nos dissolventes de amidas, na maior parte dos casos sem adição de sal. Os filamentos fiados a partir delas possuem uma elevada

resistência mecânica e um módulo inicial muito elevado.

A preparação das poliamidas aromáticas de acordo com a presente invenção realiza-se por reacção de condensação em solução de dicloretos de ácidos dicarboxílicos aromáticos com as quantidades equivalentes de misturas de diaminas aromáticas em dissolventes conhecidos de poliamidas, isto é, em dissolventes polares apróticos do tipo de amida, como por exemplo, em N,N-dimetil-acetamida, tetrametil-ureia ou, especialmente, em N-metil-2-pirrolidona. Na maior parte dos casos, não é necessário um sal adicional (CaCl_2 , LiCl).

As temperaturas de realização da policondensação estão geralmente compreendidas entre -20°C e $+120^\circ \text{C}$, de preferência entre $+10^\circ \text{C}$ e $+100^\circ \text{C}$. Obtêm-se resultados especialmente bons no caso de se utilizarem temperaturas de reacção compreendidas entre $+10^\circ \text{C}$ e $+80^\circ \text{C}$. As reacções de policondensação realizam-se, de preferência, de tal modo que, no fim da reacção, existam 2 a 15, de preferência 5 % a 10 % em peso de policondensado em solução. Obtêm-se resultados especialmente bons no caso de concentrações compreendidas entre 5,0 % e 7,5 % em peso.

Durante a realização da policondensação, a massa molecular do polímero, aumenta e, por consequência, também a viscosidade da mistura reaccional. Eventualmente, interrompe-se o crescimento da cadeia por adição de um cloreto de ácido monofun-

cional - por exemplo cloreto de acetilo.

Atinge-se um comprimento da cadeia da molécula suficiente se a viscosidade da solução de polímero obtida durante a policondensação corresponder a uma viscosidade inerente do polímero compreendida entre cerca de 4,5 e 7,5 dl/g.

Por "viscosidade inerente" entende-se a grandeza definida pela seguinte expressão

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c}$$

Nesta expressão, o símbolo η_{rel} representa a viscosidade relativa e o símbolo c representa a concentração em g/100 ml.

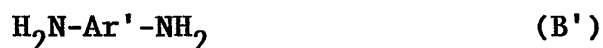
Para as finalidades da presente invenção, ela determinou-se em soluções com respectivamente 0,5 grama de polímero em 100 ml de ácido sulfúrico a 98 % em peso, a 25° C.

O processo esquematizado, em si conhecido, para a preparação de poliamidas aromáticas é igualmente considerado como objecto da invenção na medida em que serve para a preparação das poliamidas aromáticas de acordo com a presente invenção descritas antes. Este processo de acordo com a presente invenção caracteriza-se pelo facto de se fazer reagir conjuntamente 95 % a 100 % em

moles de um dicloreto de ácido dicarboxílico de fórmula geral



e 0 % a 5 % em moles de dicloreto de ácido dicarboxílico aromático (F') com ligações na posição m, com uma quantidade equivalente de uma mistura de diaminas, que é constituída por 95 % a 100 % em moles de uma mistura de diaminas que consiste em 25 % a 47,5 % em moles, de preferência 25 % a 30 % em moles de diaminas de fórmula geral



7,5 % a 30 % em moles, de preferência 10 % a 25 % em moles de diaminas de fórmula geral



45 % a 67,5 % em moles, de preferência 50 % a 65 % em moles de diaminas de fórmula geral

20 % a 40 % em moles, de preferência 25 % a 37,5 % em moles de 4,4'-diamino-benzanilida (E')

e 0 % a 5 % em moles de diaminas aromáticas (G') que contêm ligações na posição meta, utilizando a maneira de proceder indicada.

Por "dicloretos de ácidos dicarboxílicos aromáticos e diaminas aromáticas que contêm ligações na posição m", entendem-se no sentido em que são empregados na presente invenção aqueles em que as direcções das ligações dos dois grupos de cloreto do ácido carboxílico ou dos dois grupos amino formam um ângulo entre si que corresponde ao ângulo das ligações na posição meta. Esses dicloretos de ácidos dicarboxílicos ou diaminas são, por exemplo, dicloreto de ácido isoftálico, m-fenileno-diamina, 3,4'-diamino-difenil ou os seus produtos de substituição por alquilo e/ou alcoxi ou 3,4'-diamino-benzanilida ou 3',4'-diamino-benzoanilida.

Adoptando esta maneira de proceder, as poliamidas de acordo com a presente invenção assim obtidas mantêm-se dissolvidas no dissolvente.

Quando a solução de polímero tiver atingido a viscosidade necessária para o processamento posterior, pode interromper-se a policondensação de maneira corrente por adição de

compostos monofuncionais, como, por exemplo, cloreto de acetilo. Em seguida, neutraliza-se o ácido clorídrico obtido e frouxamente ligado ao dissolvente de amida por adição de substâncias básicas. São apropriados para o efeito, por exemplo, hidróxido de lítio, hidróxido de cálcio, mas, especialmente, óxido de cálcio.

Para a preparação de estruturas prontas a partir das poliamidas de acordo com a presente invenção, filtram-se as soluções das poliamidas de acordo com a presente invenção neutralizadas assim obtidas, desgasam-se e processam-se de maneira conhecida, a fim de serem obtidos fios, fibras, polpa de fibra, películas ou ainda folhas, que igualmente são também considerados como objecto da invenção. Isso pode realizar-se, por exemplo, por utilização de uma instalação de fiação em húmido, em que a solução de polímero é obrigada a sair sob pressão através de orifícios apropriados para um banho de precipitação, puxando-se os fios assim obtidos através do banho de lavagem e estirando-os a alta temperatura. Como banhos de precipitação, são apropriadas soluções aquosas do mesmo dissolvente da amida, que se emprega também na preparação dos polímeros. Mas podem também utilizar-se soluções aquosas de sais como por exemplo, soluções de cloreto de cálcio.

Ao realizar-se a extrusão das soluções de polímero e ao retirar-se a estrutura pronta como por exemplo filamentos ou folhas a partir do banho de precipitação, realiza-se apenas um



estiramento em húmido relativamente pequeno destas estruturas. As estruturas saídas dos banhos de precipitação devem, portanto, ser submetidas, depois da lavagem e secagem usuais, a um posterior estiramento para que se lhes comuniquem as propriedades mecânicas pretendidas, como por exemplo um elevado módulo de elasticidade e uma elevada resistência a fissuras.

Na preparação dos fios e das fibras, assim como das folhas de acordo com a presente invenção, o estiramento total compõe-se de um pequeno estiramento em húmido e de um subsequente elevado estiramento. Em geral, este realiza-se de acordo com a maneira de proceder usual a alta temperatura em dispositivos de estiramento em que se realiza o estiramento com tambores que se movem com velocidades periféricas diferentes, em um ou mais andares.

Para aquecer os filamentos até à temperatura de estiramento necessária, pode realizar-se o estiramento de contacto em que os filamentos são puxados passando sobre chapas quentes ("ferros de engomar") colocadas no percurso de estiramento da instalação de estiramento, que possuem temperaturas superficiais compreendidas entre 280° C e 470° C, de preferência entre 360° C e 450° C. Os filamentos são estirados nestas condições numa proporção compreendida entre 1 : 2,5 até cerca de 1 : 12, de preferência entre 1 : 4 e 1 : 12.

Uma variante do processo de fiação igualmente apropriada é o assim chamado "processo de fiação por via húmida através de orifícios secos", como se descreve, por exemplo, na patente de invenção norte-americana US-A-34 14 645. De acordo com esse processo, a fiação faz-se de cima para baixo e os filamentos de fiação passam depois de saírem do orifício primeiro através de um meio gasoso, de preferência ar, e entram depois num banho de coagulação aquoso. O tratamento posterior dos fios assim obtidos realiza-se como se descreveu antes na presente memória descritiva.

Os artigos finais preparados a partir das matérias primas de acordo com a presente invenção, como, por exemplo, fibras, filamentos, polpa de fibra ou folhas, servem, por exemplo, como materiais de reforço de plásticos ou como materiais técnicos para filtração e isolamento. Para utilização como isolamento, é também possível aplicar uma solução de polímero sobre o objecto a isolar com a forma de película e, em seguida, eliminar o dissolvente e, eventualmente, os codissolventes existentes.

Para um melhor esclarecimento da presente invenção, descrevem-se os seguintes Exemplos. As proporções dos componentes de ácidos dicarboxílicos e de componentes de diamina foram calculadas respectivamente em relação a 100 % em moles.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1

Copoliamida aromática preparada a partir de 100 % em moles de cloreto de tereftaloílo, 65 % em moles de dimetil-benzidina, 25 % em moles de p-fenileno-diamina e 10 % em moles de 1,4-diamino-2-metil-sulfonil-benzeno.

Sob uma atmosfera de azoto, dissolveram-se 93,84 gramas (0,442 mole) de 3,3'-dimetil-benzidina, 18,36 gramas (0,17 mole) de p-fenileno-diamina e 12,67 gramas (0,068 mole) de 1,4-diamino-2-metil-sulfonil-benzeno em 3974 gramas de N-metil-pirrolidona isenta de água e arrefece-se a solução até 14° C. Faz-se reagir com 139,4 gramas de cloreto de tereftaloílo pulverizado (0,687 mole) e deixa-se subir a temperatura para 70° C. Ao fim de quarenta minutos, atinge-se a viscosidade pretendida. Neutraliza-se com 62,9 gramas de uma suspensão a 65 % de óxido de cálcio (a 96 %) em N-metil-pirrolidona.

A solução contém 5 % em peso de copoliamida e 1,9 % em peso de cloreto de cálcio. A viscosidade inerente da poliamida dissolvida é igual a 6,57 dl/g.

Filtra-se a solução, procede-se ao seu desgasamento e fia-se de acordo com um processo de fiação por via húmida. Para o

efeito, comprime-se a solução à temperatura de 100° C através de uma cabeça de fiação com 100 orifícios que se encontra colocada horizontalmente no banho de precipitação (cada um com o diâmetro de 0,15 milímetro) para dentro do banho de precipitação e retira-se à velocidade de 16 metros por minuto. O banho de precipitação consiste numa solução aquosa a 35 % de N-metil-pirrolidona e encontra-se à temperatura de 60° C.

Os fios de fiação assim obtidos são puxados através de um banho de água de uma máquina de lavagem de vários andares, passando por três cilindros de secagem à temperatura de 120° C, 160° C e 240° C e, finalmente, por um ferro de engomar dividido em quatro partes com temperaturas superficiais de 350° C, 370° C e 390° C, à velocidade de 69 metros por minuto.

Neste caso, tal como nos Exemplos seguintes e nos Exemplos de Comparação, utilizou-se uma velocidade de saída de tal modo que para os filamentos se obtivesse uma proporção de estiramento de 80 % de proporção máxima de estiramento. Em seguida, o feixe de multifilamentos, neste Exemplo e nos seguintes, é dotado de uma torção de protecção que corresponde a $Q_m = 30$ (DIN 53 832, Parte 1) e, em seguida, ensaiado. O título dos filamentos individuais, no Exemplo 1, é igual a 1,76 dtex (DIN 53 830) e a força máxima de tracção relativamente à finura é igual a 163 cN/tex com um alongamento máximo igual a 2,0 % (DIN 53 834, Parte 1).

O módulo inicial é igual a 89 N/tex. Determina-se no troço crescente do diagrama força-alongamento entre 0,3 % e 0,5 % de alongamento.

EXEMPLOS 2 a 9

Procedendo de maneira análoga à que se descreveu no Exemplo 1, mas utilizando as condições de reacção indicadas no Quadro 1 e empregando os materiais de partida aí mencionados, podem preparar-se outras poliamidas aromáticas de acordo com a presente invenção.

As poliamidas assim obtidas com diferentes composições relativamente às unidades estruturais de diamina B, C, D e E, podem ser em seguida fiadas directamente a partir da solução de reacção procedendo de maneira análoga à que se descreveu no Exemplo 1 e estiradas.

As condições de fiação e de estiramento, assim como as propriedades dos filamentos assim obtidos estão igualmente indicados no Quadro 1.

No Quadro 1, utilizam-se as seguintes abreviaturas :

TPC = cloreto de tereftaloílo; **PPD** = p-fenileno-diamina;
DMB = 3,3'-dimetil-benzidina; **DMOB** = 3,3'-dimetoxi-benzidina;
DABA = 4,4-diamino-benzanilida; **NMP** = N-metil-pirrolidona.

As diaminas de sulfometilo I a III são como se descreveu antes. A diamina I é o 1,4-diamino-2-metil-sulfonil-benzeno; a diamina II é o éter 4,4'-diamino-2-metil-sulfonil-difenílico; a diamina III é a 4-amino-2-metil-sulfonilanilida do ácido 4-amino-benzóico.

N = fiação em húmido; **TN** = fiação em seco-húmido.

QUADRO I

Tipos dos Polímeros		A+B+C+D			A+C+D+E		
Exemplo	2	3	4	5	6	7	8
Polímero							
Tipo sulfona	I	I	II	III	I	I	I
Moles	0,1	0,6	0,068	0,152	0,076	0,095	0,20
% em moles	12,5	25	10	20	10	12,5	25
g	18,6	111,7	18,9	46,4	14,15	17,7	37,2
PPD	Moles	0,22	0,6	0,17	0,228		
% em moles	27,5	25	25	30			
g	23,8	64,9	18,4	24,6			
DMB	moles	0,48	1,2	0,442		0,456	0,4
% em moles	60	50	65		60	50	50
g	101,9	254,8	93,8		96,8	80,7	84,9
DMOB	Moles			0,38			
% em moles				50			
g				92,8			
DABA	Moles				0,228	0,285	0,2
% em moles					30	37,5	25
g					51,8	64,8	45,45
CaCl₂	g		21,9	26,2			
NMP	g	3800	4069	4503	4011	4017	4165
TPC	g	162,4	484,7	154,3	154,3	154,3	162,4
Cloreto de acetilo	g						
Tempo de reacção/min.	35	55	25	18	40	35	42

QUADRO 1 (continuação)

Tipos dos Polímeros	A+B+C+D					A+C+D+E		
	2	3	4	5	6	7	8	
Exemplo								
Temperatura de reacção (°C)	13,3-66	30,5-56,4	15-62	12-54	13-65	13-61	12,8-59	
CaO ¹⁾ (g)	74,0	222	62,9	70,3	70,3	70,3	74,0	
Concentração do polímero (%)	6	5	5	5,38	6	6	6	
Concentração do sal (%)	2,15	1,79	2,22	2,27	1,94	1,93	1,94	
Viscosidade inerente do polímero	5,42	6,51	5,62	5,87	6,26	5,76	4,83	
Processo de fiação e estiramento								
Temperatura da solução de fiação (°C)	TN	TN	N	TN	N	TN	N	N
Número dos orifícios da cabeça de fiação	100	100	100	100	100	100	95	
Diâmetro dos orifícios da cabeça de fiação (mm)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	
Distância da cabeça de fiação/banho de precipitação (mm)	40	40	/	40	/	40	/	
Composição do banho de precipitação; (% NMP)	35	35	35	35	35	35	35	

QUADRO 1 (continuação)

Tipos dos Polímeros

A+C+D+E

A+B+C+D

Exemplo	2	3	4	5	6	7	8
Temperatura do banho de precipitação (°C)	80	80	80	80	80	60	80
Velocidade de saída (m/min.)	16	16	16	16	16	16	16
Temperatura dos tambores de secagem (°C)	120 240	120 240	120 140	120 160	120 160	120 160	120 160
Temperatura dos ferros de engomar (°C)	360-400	330-370	350-390	380-410	360-390	400-420	340-380
Velocidade de saída (m/min.)	170,4	120,6	70,2	156,2	80,3	133,0	86,3
Propriedades dos filamentos							
Título individual (dtex)	2,00	1,82	1,79	1,24	1,93	2,29	1,85
Resistência mecânica-finura (cN/tex)	136	163	159	125	153	155	129
Alongamento (%)	1,9	2,7	2,6	2,6	2,0	2,1	1,9
Módulo inicial (N/tex)	85	79	71	65	83	81	76

1) - Suspensão a 65 % de CaO a 96 % em NMP.



EXEMPLOS COMPARATIVOS 1 e 2

Os seguintes ensaios comparativos mostram que as composições que não correspondem às reivindicações têm propriedades muito inferiores ou não são mesmo utilizáveis. Isto acontece com a combinação A + B + C + E (Exemplo Comparativo 1), em que se verifica imediatamente a insolubilidade, assim como para uma composição com quatro componentes de diamina (A + B + C + D + E - - Exemplo Comparativo 2).

No Quadro 2, utilizam-se as mesmas abreviaturas que no Quadro 1.

QUADRO 2

Tipos de Polímero	A+B+C+E	A+B+C+D+E
Exemplo de Comparação	1	2
Polímero		
Tipo Sulfona	I	I
Moles	0,9	0,48
% em moles	37,5	20
g	167,6	89,4
PPD Moles	0,6	0,48
% em moles	25	20
g	64,9	51,9
DMB Moles		0,72
% em moles		30
g		152,85
DABA Moles	0,9	0,72
% em moles	37,5	30
g	204,5	163,6
CaCl₂ g	74,9	/
NMP g	17630	14348
TPC g	488,3	485,8
Cloreto de acetilo g	3,8	3,8
Tempo de reacção/min.	60	26
Temperatura de reacção (°C)	30-55,8	30,6-54,1
CaO¹⁾	222	222
Concentração do polímero (%)	4	5
Concentração do sal (%)	1,82	1,73
Viscosidade inerente do polímero inh	5,10	5,37

QUADRO 2 (continuação)

Tipos dos Polímeros A+B+C+E A+B+C+D+E

Exemplo de Comparação 1 2

Processo de fiação e estiramento	TN	N
Temperatura da solução de fiação (°C)	100	123
Número dos orifícios da cabeça de fiação	Fios extremamente frágeis. Praticamente não é possível estirá-los	100
Diâmetro dos orifícios da cabeça de fiação (mm)		0,10
Distância cabeça de fiação/banho de precipitação (mm)		/
Composição do banho de precipitação; (% NMP)	Não utilizáveis	35
Temperatura do banho de precipitação (°C)		80
Velocidade de saída (m/min.)		16
Temperatura dos tambores de secagem (°C)		120 240
Temperatura dos ferros de engomar (°C)		410-450
Velocidade de saída (m/min.)		41,5

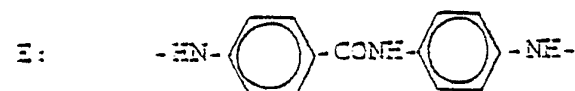
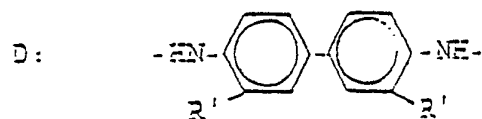
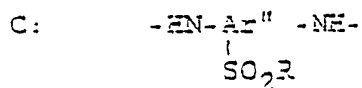
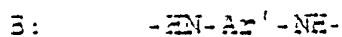
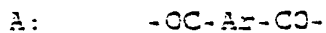
Propriedades dos filamentos

Título individual (dtex)	0,83
Resistência mecânica-finura (cN/tex)	95
Alongamento (%)	1,5
Módulo inicial (N/tex)	75

1) - Suspensão a 65 % em peso de CaO a 96 % em NMP.

REIVINDICAÇÕES

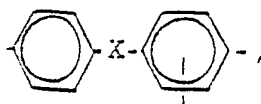
1.- Processo para a preparação de copoliamidas aromáticas apropriadas para a preparação de produtos formados, tais como por exemplo fios, fibras, polpa de fibras, folhas e membranas, solúveis em dissolventes orgânicos de amidas, as quais possuem pelo menos 95 por cento em moles de unidades estruturais repetidas de fórmulas gerais



nas combinações $A + B + C + D$ ou $A + C + D + E$ e até 5 por cento em moles de unidades estruturais F e/ou G que contêm ligações m, derivadas de ácidos dicarboxílicos aromáticos (F') e/ou de diaminas aromáticas (G') em que a soma das proporções molares das unidades estruturais $A + F$ e a soma das proporções molares das unidades estruturais $B + C + D + E + G$ são essencialmente igualmente grandes,

os símbolos -Ar- e -Ar'- representam radicais bivalentes aromáticos cujas ligações de valência C-N estão na posição para ou comparativamente na posição coaxial ou paralela e que podem ser substituídos por um ou dois radicais inertes, tais como alquilo inferior, ou um átomo de halogéneo e

o símbolo -Ar"- representa um radical trivalente, cujas ligações C-N estão na posição para ou comparativamente na posição coaxial ou paralela e pode ser substituído por um ou dois radicais inertes tais como grupos alquilo inferior ou átomos de halogéneo ou a unidade estrutural de fórmula geral



na qual o símbolo X representa um átomo de oxigénio ou um radical -NHCO- , $\text{-SO}_2\text{-}$ ou -CO- ,

o símbolo R representa um radical alquilo inferior e

o símbolo R' representa um radical alquilo ou um radical alcoxi inferior e as proporções dos componentes de diamino B, C, D

e E ficam compreendidas dentro dos seguintes limites

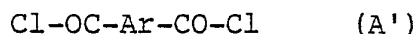
B: 25 - 47,5 por cento em moles

C: 7,5 - 30 por cento em moles

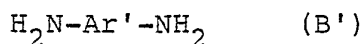
D: 45 - 67,5 por cento em moles

E: 20 - 40 por cento em moles,

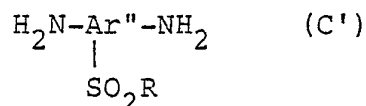
por policondensação de cloretos de ácidos dicarboxílicos com diaminas aromáticas no seio de um dissolvente de poliamidas conhecido, eventualmente na presença de um halogeneto de metal alcalino-terroso a temperatura elevada, caracterizado pelo facto de se fazer reagir 95 a 100 por cento em moles de dicloreto de ácido dicarboxílico de fórmula geral



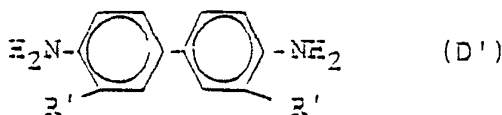
e 0 a 5 por cento em moles de dicloreto de ácido dicarboxílico aromático (F') que contém ligações m com uma quantidade equivalente de uma mistura de diaminas que se compõe de 95 a 100 por cento em moles de uma mistura de diaminas que consiste em 25 - 47,5 por cento em moles, de preferência 25 a 30 por cento em moles, de diaminas de fórmula geral



7,5 a 30 por cento em moles, de preferência 10 a 25 por cento em moles, de diaminas de fórmula geral



45 a 67,5 por cento em moles, de preferência 50 a 65 por cento em moles, de diaminas de fórmula geral



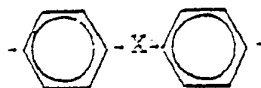
20 a 40 por cento em moles, de preferência 25 a 37,5 por cento em moles, de 4,4'-diamino-benzanilida (E') e 0 a 5 por cento em moles de diaminas aromáticas (G') que contêm ligações m de acordo com a maneira indicada.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a mistura de diaminas com a qual se faz reagir os dicloretos de ácidos dicarboxílicos consistir em

- 25 - 30 por cento em moles de B,
- 10 - 25 por cento em moles de C,
- 50 - 65 por cento em moles de D e
- 25 - 37,5 por cento em moles de E.

3.- Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo facto de o símbolo -Ar- representar um radical 1,4-fenileno, 1,4-naftileno, 1,5-naftileno ou 2,6-naftileno ou 1,4-difenileno e o símbolo -Ar'- representar um radical 1,4-fenileno, 1,4-naftileno, 1,5-naftileno ou 2,6-naftileno e o símbolo -Ar"- representa um radical 1,4-fenileno, 1,4-naftileno, 1,5-naftileno ou 2,6-naftileno ou um radical de fórmula ge-

ral



na qual o símbolo X representa um átomo de oxigênio ou um radical -NHCO- , $\text{-SO}_2\text{-}$ ou -CO- e em que o grupo alquil-sulfonilo pode estar numa posição livre qualquer.


4.- Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de o símbolo R representar um radical alquilo de cadeia linear com 1 até 4 átomos de carbono, mas de preferência metilo.

5.- Processo de acordo com pelo menos com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de o símbolo R' representar um radical alquilo de cadeia linear com 1 a 4 átomos de carbono, de preferência metilo, ou um radical alcoxi de cadeia linear com 1 a 4 átomos de carbono, de preferência metoxi.

6.- Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo facto de as unidades estruturais F e G que contêm as ligações m serem radicais bivalentes de ácido isoftálico, n-fenilenidiamina, 3,4'-diamino-benzanili-

da, 4,3'-diamino-benzanilida ou éter 3,4'-diamino-difenílico.

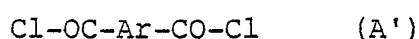
Lisboa, 14 de Fevereiro de 1991
O Agente Oficial da Propriedade Industrial



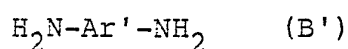
R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLIAMIDAS COMPLETAMENTE AROMÁTICAS"
CAS"

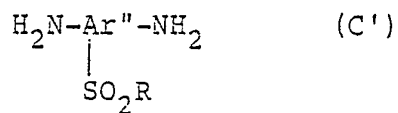
Descreve-se um processo para a preparação de copoliamidas aromáticas que são solúveis em dissolventes orgânicos de amidas por policondensação de cloretos de ácidos dicarboxílicos com diaminas aromáticas no seio de um dissolvente de poliamidas conhecido, eventualmente na presença de um halogeneto de metal alcalino ou de metal alcalino-terroso a temperatura elevada, caracterizado pelo facto de se fazer reagir 95 a 100 por cento em moles de dicloreto de ácido dicarboxílico de fórmula geral



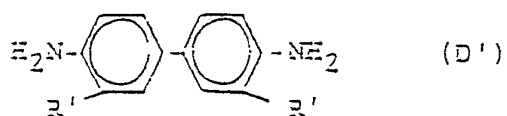
e 0 a 5 por cento em moles de dicloreto de ácido dicarboxílico aromático (F') que contém ligações m com uma quantidade equivalente de uma mistura de diaminas que se compõe de 95 a 100 por cento em moles de uma mistura de diaminas que consiste em 25 - 47,5 por cento em moles, de preferência 25 a 30 por cento em moles, de diâmidas de fórmula geral



7,5 a 30 por cento em moles, de preferência 10 a 25 por cento em moles, de diaminas de fórmula geral



45 a 67,5 por cento em moles, de preferência 50 a 65 por cento em moles, de diaminas de fórmula geral



20 a 40 por cento em moles, de preferência 25 a 37,5 por cento em moles, de 4,4'-diamino-benzanilida (E') e 0 a 5 por cento em moles de diaminas aromáticas (G') que contém ligações m de acordo com a maneira indicada.

Lisboa, 14 de Fevereiro de 1991
O Agente Oficial da Propriedade Industrial

