

DESCRIÇÃO  
DA  
PATENTE DE INVENÇÃO.

N.º 99 239

REQUERENTE: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUFF AKTIEN, alemã, com sede em 4000 Düsseldorf, Henkelstrasse 67, Alemanha

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLIAMIDAS CONTENDO GRUPOS REACTIVOS DE ALCOXISSILANO ENDURECÍVEIS POR ACÇÃO DA HUMIDADE"

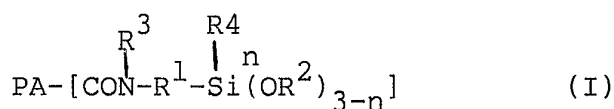
INVENTORES: HANS-GEORG KINZELMANN, REIMAR HEUCHER e Dr. JÜRGEN WICHELHAUS

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.  
na Alemanha em 17 de Outubro de 1990 sob o N.º P 40 32 911.9.

*Wifama*

## RESUMO

A invenção refere-se ao processo para a preparação de poliamidas contendo grupos reactivos de alcoxissilano endurecíveis por acção da humidade. As mencionadas poliamidas possuem uma pequena viscosidade no estado fundido de forma que também podem ser utilizadas sem agentes plastificantes por exemplo, como substâncias vedantes, colas de fusão e/ou massas moldação. As referidas poliamidas compreendem grupos alcoxissilano e possuem a fórmula geral (I)



na qual

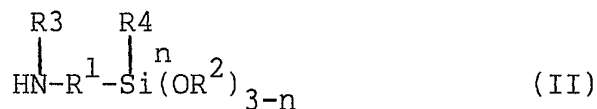
$n$  significa 0, 1 ou 2;

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , e  $\text{R}^4$  significam radicais orgânicos não reactivos; e

$\text{R}^3$  significa também hidrogénio, os grupos alcoxissilano, estão ligados a um átomo de carbono pertencente ao radical de poliamida (PA).

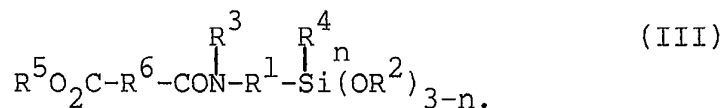
O processo para a preparação das mencionadas poliamidas compreende:

a) a reacção entre uma poliamida contendo um grupo éster e alcoxissilano cuja cadeia termina por um grupo amino da fórmula geral (II)



ou

b) a reacção entre uma poliamida contendo grupos amino e um alcoxissilano cuja cadeia termina por um grupo éster de fórmula geral



*Wifama*

A invenção refere-se a poliamidas contendo grupos reactivos de alcoxissilano, endurecíveis por acção da humidade, a um processo para a sua preparação, assim como à sua utilização.

As poliamidas funcionalizadas com alcoxissilano, que se reticulam por acção da humidade proveniente do substrato e/ou do meio ambiente, já são conhecidas do técnico especialista nesta matéria. As poliamidas reactivas deste tipo podem ser preparadas por reacção de adição duma poliamida terminada com amina com um composto de alcoxissilano contendo isocianato. Este método encontra-se descrito, por exemplo, na patente alemã DE 33 39 981, assim como na patente japonesa YP 86/47774. Além disso sabe-se preparar as poliamidas funcionalizadas com alcoxissilano por reacção das poliamidas terminadas com NCO como aminoalquilalcoxissilano. Este tipo de método está descrito, por exemplo, nas patentes japonesas YP 59/172574, YP59/172575 e ainda na patente alemã DE 37 14 763. No mencionado processo torna-se desvantajoso o forte aumento da viscosidade da fusão, que pode ser atribuído à formação de grupos de ureia. No processo citado inicialmente, os excessos de diisocianato livre acarretam, além disso, um adicional aumento de peso molecular, que neste caso é indesejável.

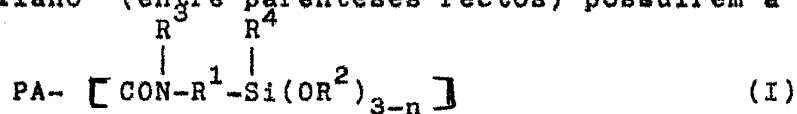
Na patente alemã DE 33 39 981 descrevem-se ainda processos pelos quais se fazem reagir poliamidas terminadas com amino, com compostos de alcoxissilano, que contêm, adicionalmente, e respectivamente como alternativa, um grupo epóxido, um grupo vinilo activado, um grupo de éster armático ou um grupo de anidrido de ácido. No entanto, também estes últimos processos referidos apresentam algumas desvantagens. Durante a reacção de poliamidas contendo grupos amino siloxanos funcionais mediante um anidrido ou um epóxido verifica-se um indesejável aumento

*Wifama*

da viscosidade. No caso da utilização de siloxanos funcionais mediante um anidrido, o citado aumento da viscosidade deve ser provavelmente atribuído à formação de imidas. Os epóxidos reagem com os grupos amino com formação dum grupo OH, que por sua vez pode continuar a reagir novamente com os grupos alcoxido silano e, portanto, dá origem a uma reticulação indesejável. No caso dos alcoxissilanos tornados funcionais devido a ésteres aromáticos, pode-se formar o grupo de partida fenólico em vez dos grupos alcoxi, no silano. Os fenoxissilanos, todavia, provocam uma inconveniente lentidão do endurecimento por acção da humidade. Os alcoxissilanos que são funcionalizados com grupos fenilo activados, por exemplo grupos de éster do ácido metílico podem reagir, mediante a adição de Michael, com poliamidas contendo grupos amino. A referida adição decorre geralmente com um mau rendimento e é reversível numa medida indesejável. O mau rendimento deve ser explicado por, entre outras razões, uma reacção concorrente não desprezível de reamidação.

O objectivo da presente invenção consiste em pôr à disposição uma poliamida funcionalizada com alcoxi, a qual, mediante um processo relativamente simples, sem reacções secundárias e/ou retro reacções dignas de menção e, principalmente, sem aumento significativo da viscosidade. Neste caso, devem-se conservar as vantagens até agora conhecidas nas poliamidas funcionalizadas pelos alcoxissilanos.

O citado objectivo é alcançado por meio de poliamidas contendo grupos reactivos de alcoxissilanos e sendo endurecíveis por acção da humidade, caracterizado pelo facto de os grupos de alcoxissilano (entre parênteses rectos) possuírem a fórmula geral



*Wifama*

na qual

n significa 0,1 , 2;

$R^1$  a  $R^4$  são radicais orgânicos não reactivos;

$R^3$  significa adicionalmente hidrogénio e, mediante um átomo de carbono pertencente ao radical de polimida (PA) estão ligados a este último radical.

A este respeito, por radical de poliamida, deve-se entender o que se deduz forçosamente das possibilidades, a seguir ilustradas, de preparar as poliamidas que, de acordo com a invenção, contêm grupos reactivos de alcoxissilanos.

Como radicais orgânicos não reactivos devem-se entender aqueles que, nem durante a sua preparação, nem na utilização consoante as determinações e descrita a seguir, nem também durante o processo de endurecimento, não sofrem reacções químicas. A tais radicais não reactivos pertencem, em primeira linha, os hidrocarbonetos puros, tais como compostos alifáticos lineares, ramificados e/ou cíclicos, assim como compostos aromáticos. Os radicais orgânicos não reactivos, no entanto, podem também conter heteroátomos, tais como oxigénio, por exemplo com a forma de grupos éter ou grupos ceto, na medida em que sejam satisfeitas as exigências acima referidas acerca da não-reactividade.

Neste caso,  $R^1$  significa de preferência, um grupo  $(CH_2)_n$ , em que n significa 1 a 20, especialmente de 2 a 5. Obtêm-se os melhores resultados quando n representa 3. Prefere-se que os radicais  $R^2$  e  $R^4$  representem, cada um, grupos alquilo independentes um do outro.

*Milano*

Preferencialmente, os mencionados grupos alquilo são lineares, especialmente quando eles possuem um índice de carbono compreendido entre 1 e 5. Prefere-se um índice de carbono de 1 a 2. Pode também acontecer que os grupos de  $R^2$  estejam ligados uns aos outros, de forma que resulta um composto cíclico mediante uma ponte O-Si-O. Neste caso incluem-se os assim chamados 1,3-dioxo-2-silanolanos. Numa outra forma de realização preferida,  $R^2$  representa, respectivamente, um grupo alcoxialquilo, em especial um grupo metoxialquilo. Comprovou-se ser particularmente vantajoso, que  $R^3$  represente hidrogénio. São especialmente vantajosos os compostos nos quais n representa o valor 0 ou 1. De preferência 3 substituintes no silício são ligados a este mediante oxigénio, de forma que n tem o valor de 0.

Além disso, prefere-se que os grupos de alcoxissilano das poliamidas de acordo com a invenção estejam colocados em posição terminal. Desta forma garante-se que as poliamidas de acordo com a presente invenção possuem ótimas propriedades de aplicação técnica depois do endurecimento. Neste caso verificou-se que é especialmente vantajoso que o peso molecular (média numérica a partir dos números característicos) das poliamidas de acordo com a invenção esteja compreendido no intervalo entre 2.000 e 30.000, em especial no intervalo entre 5.000 e 20.000. Consoante a finalidade da utilização das poliamidas pode-se preferir, dentro do mencionado intervalo, uma gama ainda mais estreita de peso molecular. Assim, por exemplo, as substâncias adesivas por fusão têm, de preferência, um peso molecular mais elevado dentro do referido intervalo.

O material de partida das poliamidas a serem preparadas de acordo com a invenção podem ser poliamidas contendo grupos ácidos ou grupos amino. As referidas poliamidas podem ser homopoliamidas, copoliamidas, combinações de poliamidas, as assim

*W. P. ...*

chamadas poliamidas elastoméricas, assim como poliamidas com um teor de outros termoplásticos.

Podem-se utilizar, portanto, os seguintes tipos básicos:

- homopoliamidas ou copoliamidas alifáticas;
- homopoliamidas ou copoliamidas alifático-aromáticas;
- poliamidas amorfas;
- poliamidas elastoméricas;
- misturas de diversas poliamidas; ou
- combinações de poliamidas; que devem conter, pelo menos, 50% em peso de poliamida.

Poliamidas alifáticas apropriadas derivam, por exemplo, de aminoácidos, lactomas ou ácidos carboxílicos alifáticos de fórmula  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  com diaminas de fórmula geral  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ , na qual  $n$  significa de preferência 4 a 13. Dos referidos ácidos dicarboxílicos alifáticos podem-se empregar, por exemplo, ácido adípico, ácido beta-metil-adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebácio, ácido nananodicarboxílico, ácido decanodicarboxílico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido n-dodecenil-succínico, ácido isododecenil-succínico, ácido isododecil-succínico, ácido iso-octil-succínico, ácido n-octil-succínico, assim como os seus anidridos de ácido. Também podem ser apropriadas as borrachas naturais líquidas terminadas com carboxilo, por exemplo 1,2-butadieno terminado com carboxilo ou hidro-1,2-poli-butadieno terminado com carboxilo, assim como de outros ácidos dicarboxílicos aromáticos, tais como o ácido isoftálico.

*Wilson*

Como exemplos para as diaminas que são utilizadas para a síntese das resinas de poliamida de acordo com a presente invenção, pode-se mencionar, a título exemplificativo, etilendiamina, propilendiamina, 1,2-diaminopropano, tetrametilendiamina, piperacina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, 1,7-diamino-heptano; 1,8-diamino-octano; 1,9-diamino-nonano; 1,10-diaminodecano; ou também diamina de polietilenglicol terminada nos dois lados com amino, e tendo, de preferência, um peso molecular compreendido no intervalo entre 300 e 2.000. Além disso, podem-se empregar também lactamas com um teor de carbono compreendido, preferencialmente, entre 6 e 12, por exemplo epsilon-caprolactama, W-laurillactama ou o seu W-aminoácido.

Poliâmidas elastoméricas apropriadas podem ser compostas a partir de blocos de poliamida e de poliéster, de forma que os referidos blocos de poliamida e de poliéster são interligados por exemplo através de compostos de éster ou de amino ou com a utilização dum diepóxido. As poliamidas amorfas devem ter, de preferência, uma temperatura de transformação do vidro inferior a 200° C.

As copoliâmidas podem ser formadas, por exemplo, a partir de monômeros alifáticos, aromáticos e/ou de cadeias reticulares, assim como a partir de monômeros com heterátomos adicionais, que não têm nenhuma função de formação de poliamida. As poliamidas a serem utilizadas como substâncias de partida podem conter grupos amino e/ou grupos carboxilo livres. Elas também podem possuir grupos terminais inertes na formação das poliamidas, assim como grupos amino secundários, na cadeia, além dos elementos da cadeia alifáticos e dos grupos de amida, assim como outros grupos com heteroátomos, tais como -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -NCH<sub>3</sub>- ou -CO-.

*Wifama*

Para a preparação das poliamidas de acordo com a invenção são apropriadas as seguintes (co) poliamidas (PA): PA-6, PA-11, PA-12, PA-66, PA-69, PA-6.10, PA-6.12, PA-6.13, PA amorfa de acordo com as patentes norte-americanas US-B-4 233 145 ou US-B-4 268 661; PA amorfa obtida a partir de ácido isoftálico, hexanodiamina e eventualmente de outros monómeros de poliamida; poliamida transparente obtida a partir de trimetil-hexametileno-diamina e ácido tereftálico; outras poliamidas transparentes conhecidas; poliamidas conhecidas com uma proporção de poliamida cristalina, obtidas, por exemplo, a partir de PA-6, PA-11 ou PA-12, as quais podem ser interligadas, por exemplo mediante o aposto de amida ou de éster, com um bloco de poliéster, em que o mencionado bloco de poliéster possui, de preferência, a estrutura  $-(O-(CH_2)_4-)_n$ , na qual n significa um número entre 2 e 50, ou em que os átomos de oxigênio são interligados por grupos de isopropilo.

Preferem-se as poliamidas à base de ácidos gordos diméricos. As poliamidas deste tipo são conhecidas do técnico especialista, por exemplo desde as patentes alemãs publicadas DE 35 31 941, DE 35 35 732 e DE 37 23 941. Neste caso, preferem-se aquelas poliamidas, nas quais a cadeia básica da poliamida se forma, pelo menos de modo predominante, sobre o mencionado ácido gordo dimérico, como componente ácido. Preferem-se, aqui, poliamidas, em que existe ácido gordo dimérico técnico como produto de partida, que, além do ácido gordo dimérico, possui ainda um teor mais pequeno de ácido gordo trimérico. Desta maneira consegue-se, com a operação de endurecimento, uma reticulação tridimensional desejada, em dimensões limitadas.

*Wilson*

No caso de se empregar ácido dicarboxílico em excesso durante a preparação das poliamidas, obtêm-se então poliamidas que possuem grupos carboxilo; se se empregar diamina em excesso, obter-se-ão poliamidas que possuem grupos amino; consultar a obra de Houben-Weyl, tomo 14/2, Thieme-Verlag, assim como a Ullmanns Enzyklopadie der Technischen Chemie tomo 19, Verlag Chemie 1980. Prefere-se a utilização de poliamidas para a preparação das poliamidas de acordo com a presente invenção, que se baseiem nos mencionados ácidos diméricos e ácidos gordos, os quais, por seu turno, foram preparados por dimerização de ácidos gordos insaturados com 12 a 22 átomos de carbono ou dos ésteres dos referidos ácidos. Estas são poliamidas, como estão descritas na patente europeia EP-A-0 061 119, cuja revelação é incluída na presente Memória Descritiva.

As poliamidas de acordo com a presente invenção podem ser preparadas quando se reagem poliamidas contendo grupos éster com um alcóxissilano terminado com amino, do tipo de

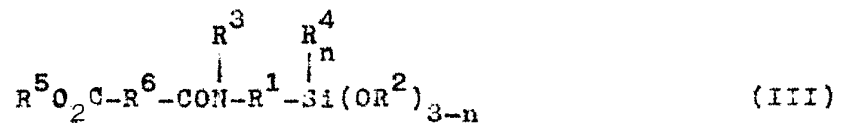


na qual

$n$  significa 0, 1 ou 2;  
 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  e  $\text{R}^4$  significam radicais orgânicos não reactivos. Neste caso aplicam-se a  $n$  e a  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  e  $\text{R}^4$  as mesmas formas de realização preferidas, como já foram mencionadas aqui anteriormente. Neste caso pode-se realizar um processo dum único recipiente — primeiramente prepara-se a poliamida terminada com éster a partir duma diamina e dum excesso de ácido dicarboxílico e/ou diéster do ácido dicarboxílico e, em seguida, faz-se reagir com um composto de fórmula geral (II) para se obter

uma poliamida de acordo com a invenção. Neste caso, o componente amino pode ser uma diamina de elevado peso molecular de até 600, um pré-polímero de poliamida cuja cadeia termina com amino tendo um peso molecular preferivelmente compreendido no intervalo entre 1500 e 5000, ou uma poliamida cuja cadeia termina com amino, tendo um peso molecular de até 30.000. Isto depende de quais as propriedades se pretende obter no produto acabado, o que, por sua vez, é determinado pelas intenções de uso.

Além disso, podem-se preparar as poliamidas de acordo com a invenção mediante um processo que se caracteriza pelo facto de se fazer reagir uma poliamida contendo grupos amino, com um alcoxissilano cuja cadeia termina com um éster, e tem a fórmula:



na qual

n significa 0,1 ou 2;

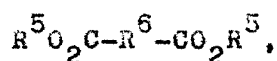
$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  e  $R^6$  são radicais orgânicos não reactivos;

$R^5$  e  $R^6$  significam especialmente radicais alifáticos.

Também aqui se aplicam, para n e  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  e  $R^6$  as formas de realização preferidas já mencionadas anteriormente. Comprovou-se que era vantajoso que  $R^5$  fosse igual a  $R^2$ . Através do grupo de partida  $R^5$  não se pode realizar então, após uma reacção com grupos amino, nenhuma substituição no silano, que leve a alterações. Também neste processo se pode efectuar a preparação como reacção em duas fases operacionais num

*Ullmann*

único vaso reaccional. Para isso prepara-se, inicialmente, a partir dum alcoxissilano cuja cadeia termina com amino, de fórmula (II), com um diéster de fórmula geral:



um alcoxissilano cuja cadeia termina com éster, de fórmula (III). A seguir e de preferência na mesma condição reaccional, decorre a reacção com uma diamina, para se obter uma poliamida reactiva. Pode-se utilizar, com vantagem, um excesso de éster do ácido dicarboxílico na primeira fase operacional, para se obter uma estrutura aumentada de peso molecular na segunda fase operacional.

As poliamidas reactivas sintetizadas por meio dos processos mencionados, de acordo com a invenção, caracterizam-se por viscosidades de fusão particularmente reduzidas e reticulam-se por acção da humidade, duma maneira bem conhecida. As poliamidas desse tipo encontram aplicação como substâncias de vedação, colas obtidas por fusão e massas de moldação. A utilização preferida é a de colas de fusão. Na utilização podem-se empregar as poliamidas de acordo com a invenção também como as assim chamadas misturas. Neste caso, podem-se misturar especialmente com termoplásticos não reactivos, em especial com poliamidas não reactivas. As poliamidas reactivas podem-se adicionar, conforme a sua utilização, um composto orgânico de estanho ou de titânio, para aceleração da reacção de hidrólise, em especial 0,1 a 3% em peso. Os compostos desse tipo são, por exemplo, caprilato de estanho, dilaurato de dibutil-estanho, (DBTL), maleato de dioctil-estanho e óxido de dioctil-estanho ou tetra-1-propoxi-titânio e tetra-n-butoxi-titânio. Os catalisadores deste tipo já são conhecidos do técnico especialista, por exemplo consultar a conhecida obra de Ullmann, tomo 21, pági-

*Wilson*<sup>13</sup>

na 523 e seguintes, ou E. Skeist, "Hand book of Adhesives, van Nostrand, 1976, página 630.

As poliamidas reactivas podem-se adicionar, caso seja necessário, também cargas e outros aditivos, tais como agentes anti oxidantes. As poliamidas de acordo com a invenção podem-se adicionar até 50% em peso, em relação à poliamida, resinas inertes em relação à mencionada poliamida e agentes de amaciamento. As referidas resinas e agentes de amaciamento são igualmente conhecidas do técnico especialista, por exemplo da conhecida obra "Hand book of Adhesives". devido à reduzida viscosidade na fusão das poliamidas de acordo com a invenção pode-se preferir, no entanto, dispensar totalmente os agentes de amaciamento.

A reduzida viscosidade de fusão mostra ser favorável para a aplicação das poliamidas de acordo com a invenção . Elas podem ser trabalhadas com facilidade, propiciam um bom humedecimento dos substratos, podem ser aplicadas a temperaturas de uso relativamente baixas e são, portanto, adequadas em medida especial para os substratos sensíveis à temperatura . Em seguida descrevem-se algumas utilizações preferidas das poliamidas endurecíveis, de acordo com a invenção, por acção da humidade.

As poliamidas de acordo com a invenção são adequadas numa forma excelente para a moldagem de peças componentes de dispositivos eléctricos e/ou electrónicos ou dos correspondentes sistemas de ligação, assim como para a colagem de filtros de óleo. Devido ao uso intenso de componentes electrónicos, por exemplo na industria automobilística, existe uma forte demanda, de elementos de ligação e sistemas de cabos. Existem áreas de utilização dos componentes electrónicos, por exemplo nos

Wifam<sup>14</sup>

veículos automóveis, em especial na zona do motor, em que os referidos componentes electrónicos são expostos a condições extremas, tais como calor intenso, geada, poeiras, óleo e, em especial, salpicamento de água. Os mencionados factores podem prejudicar ou até anular a funcionalidade dos componentes electrónicos. Especialmente a penetração de humidade nos respectivos elementos de ligação ou rede de cabos constitui, até hoje, um problema que somente pode ser resolvido com esforço técnico e custos elevados. Nestes casos, as poliamidas de acordo com a invenção asseguram uma protecção óptima dos respectivos componentes electrónicos, dado que, com as citadas poliamidas, podem-se fabricar, por exemplo elementos de ligação totalmente estanques à água. Também a resistência ao calor que é actualmente exigida em geral às massas deste tipo, respectivamente aos elementos de ligação, e que é de cerca de 150°C, é largamente ultrapassada pelas poliamidas de acordo com a invenção, para cima de 200°C. Além disso, as poliamidas de acordo com a invenção caracterizam-se por uma actuação muito boa em temperaturas baixas ( $< -30^{\circ}\text{C}$ ) e uma aderência muito boa a diversos materiais para caixas de tomadas.

Além disso, as poliamidas de acordo com a invenção são optimamente adequadas para a fabricação de partes de moldes, em especial para vedações de redes de cabos. Neste caso entendem-se partes de moldes especiais, que são pulverizados sobre um revestimento de cabo, aí desenvolvem-se a sua força adesiva e atingem, devido a um humedecimento posterior, as suas máximas resistências ao calor. Devido à referida resistência elevada ao calor, podem-se fixar objectos na proximidade directa de fontes de calor, como por exemplo os cabos junto de motores de combustão.

*Wilson*  
15

As poliamidas de acordo com a invenção são as mais adequadas para a produção de revestimentos de cabos, em especial quando aos citados cabos se fazem grandes exigências, tais como vedação à água. Esta vantagem é alcançada por causa da capacidade de aderência das poliamidas de acordo com a invenção e representa um nítido aperfeiçoamento em relação aos sistemas até agora utilizados, tais como o teflon (marca registrada).

Além disso, podem-se utilizar as poliamidas de acordo com a invenção com revestimento ou como componente da composição de elementos construtivos que se encolhem por acção do calor. Os citados elementos construtivos são constituídos, por exemplo, por poliolefinas reticuladas e são produzidas, em larga escala, como peças de moldes ou peças obtidas por processo de extrusão, como por exemplo mangas de contra-ferros, e guarnições. Elas servem para o fechamento de cabos de todos os tipos e diâmetros, vedados contra a humidade e a pressão. No lado interior, podem ser revestidos com as poliamidas de acordo com a invenção. Durante o aquecimento com chama viva de gás, as partes componentes contraem-se numa certa medida e a poliamida de acordo com a invenção comprimem-se em todos os desníveis do revestimento do cabo. A área de utilização das poliamidas de acordo com a invenção abrange, em especial, as uniões para contracção em ligações, ramificações e subdivisões, assim como os fechamentos de extremidades contraídas e as mangas contraídas, por exemplo nos modernos sistemas de informações por cabo, e também a ligação de cabos de energia ou como protecção contra a corrosão em tubos de distribuição de gás e de água.

*Wilson*

Podem-se utilizar também as poliamidas de acordo com a invenção de forma excelente na produção de cabos com revestimentos em camadas, por exemplo cabos condutores de energia com tiras de alumínio ou de cobre coladas em costuras longitudinais. Esta forma de realização impede a penetração da humidade no interior do cabo e possui, simultaneamente, em função de protecção eléctrica. Dado que, além duma boa capacidade de aderência e uma inclusão sem dificuldades num processo de acabamento totalmente automatizado, são apresentadas exigências especiais quanto à resistência contra uma acção duradoura da temperatura sobre a aderência, que ocorre durante o funcionamento dos cabos, as poliamidas de acordo com a invenção são particularmente apropriadas para a referida finalidade de utilização. Uma outra área preferida de utilização é, por exemplo, a da preparação de condutores de ondas de luz. Neste caso, para obter uma garantia de segurança contra uma penetração da humidade, a parte central do cabo, envolta com uma armadura muito rígida de fibras é ligada de forma duradoura com o revestimento em camadas. Por meio da ligação com força, através das poliamidas de acordo com a invenção, entre o elemento de equilíbrio da tracção e a construção do revestimento dos cabos, obtém-se, adicionalmente, uma elevada estabilidade mecânica.

Além disso, as poliamidas de acordo com a invenção são apropriadas como material para a produção de velos, que se utilizam, por exemplo, nas correias de transporte. Os velos desse tipo devem satisfazer as grandes exigências mecânicas e térmicas e ainda serem estáveis na hidrólise. Além destas propriedades, os velos fabricados a partir das poliamidas de acordo com a invenção caracterizam-se adicionalmente por elevados índices de flexibilidade.

As poliamidas de acordo com a invenção são adequadas de forma excelente, para a ligação de diversos materiais com plásticos ou para a ligação dos plásticos uns com os outros. Um sector de utilização preferido é, neste caso, o da indústria automobilística. Não apenas em relação aos plásticos, mas também no vidro, as poliamidas de acordo com a presente invenção revelam uma aderência muito boa, de forma que uma área de utilização preferida é da colagem de vidro com plásticos, por exemplo na colagem de faróis no sector técnico da industria de veículos automóveis.

Além disso, as poliamidas que se endurecem por acção da humidade são adequadas como material de reparações em tubagens, em especial nas canalizações. Neste caso introduz-se, no sistema de tubos, uma manga de reparação. O sistema de reparações do tipo mencionado pertence ao estado da técnica e já comercializados, como por exemplo o sistema "Inpipe" (marca registada) da firma com o mesmo nome. Num sistema de reparações desse género, as poliamidas de acordo com a invenção são adequadas, tanto como material para a manga de reparação, como também e em especial para a colagem da manga.

A presente invenção será explicada com mais pormenores mediante os seguintes exemplos:

#### Exemplos

##### Exemplo de Comparação 1

Derreteu-se uma poliamida (1) com uma média numérica de 11720 g / mole (viscosidade de 4400 mPas na temperatura de 175°C), a 180°C e fez-se reagir com 2 equivalentes de 3-iso-cianato-propil-trietoxissilano. Decorridos 30 minutos de tem-

*Wilson*

po reaccional adicionou-se 1% em peso de di-laurato de dibutil-estanho (DBTL) e envazou-se o produto.

#### Exemplo de Comparação 2

Repetiu-se o procedimento do Exemplo de Comparação 1 , com 2 equivalentes dum aduto 1:1 de isoforonodisocianato e 3-aminopropilmetil-dietoxissilano, em vez de 3-isocianatopropiltriethoxissilano.

#### Exemplo 1

Reagiu-se uma poliamida (1) na temperatura de 230°C com 4 equivalentes de éster dimetílico de ácido adípico durante 6 horas, até se obter um quociente mínimo de amina. O excesso de éster foi separado por destilação em alto vácuo e o resíduo foi reagido a 200°C com 2 equivalentes de 3-aminopropiltrimetoxissilano, dentro de 2 horas. Depois da adição de 0,5% em peso de di-laurato de dibutil-estanho (DBTL), o produto foi envazado.

*Wilson*  
19

Exemplo 2

Fez-se reagir uma poliamida com uma média de 14500 g/mole, numa temperatura compreendida entre 200 e 230°C, durante 6 horas, com 4 equivalentes de éster dimetílico do ácido azelaico. Depois da adição de 6 equivalentes de 3-aminopropiltrimetoxissilano, agitou-se ainda por 2 horas na temperatura de 180°C; adicionou-se 0,5% em peso de DBTL e envazou-se.

Exemplo 3a

Fizeram-se reagir durante 4 horas, na temperatura de 180°C, 3 equivalentes dum pré-polímero de poliamida à base de ácido gordo dimérico destilado e 1,6-hexametilenodiamina (média de 1.400), que fora previamente sintetizada de acordo com processos convencionais, e 4 equivalentes de éster dimetílico do ácido azelaico. Depois de se atingir um teor mínimo de amina, isolou-se uma pequena quantidade para classificação e a quantidade restante emp. gou-se no Exemplo 3b.

Exemplo 3b

A poliamida terminada com éster, do Exemplo 3a, foi levada à reacção com 2 equivalentes de 3-aminopropiltrimetoxissilano, dentro de 2 horas, na temperatura de 180°C e foi envazada após a adição de 0,5% em peso de DBTL.

*Wifama*

Exemplo 4

Procedeu-se de forma semelhante à utilizada no exemplo 3b, mas com 2 equivalentes de 3-aminopropiltriétoxissilano.

Resultados dos ensaios

(Tabela 1) :-

A determinação da viscosidade no estado fundido (n) realizou-se com um viscosímetro de avbo-placa I.C.I. (da firma Research Equipment Ltd.).

A resistência ao rasgamento (FR) e distensão de ruptura (RD) foram avaliadas em varetas normais S<sub>2</sub>, de acordo com a norma alemã DIN 53504.

O ensaio sobre a resistência à tracção com corte (ZSF) decorreu à temperatura ambiente em amostras de madeira de faia com a dimensão de 100 mm X 3,7 mm, que tinham sido coladas em sobreposição de 10 mm. A velocidade da tracção no ensaio foi de 15 mm / minuto.

A medição da resistência ao calor decorreu em amostras de madeira de faia para ensaio coladas em sobreposição de 23 mm (sobre a dimensão veja-se a ZSF), que foram submetidas a um esforço de 0,02 N/mm<sup>2</sup>. Numa câmara de secagem aqueceram-se as mencionadas amostras a 0,5°C/minuto, até à temperatura máxima de 200°C. Como resistência ao calor anotou-se a temperatura em que a colagem ainda se mantém.

*Wilson*

Tabela 1

	n [ mPas ]	(Tempo)	RF [ MPa ]	RD [ % ]	ZSF [ MPa ]
Ex. Comp. 1	13 800	(175)	1,4 <sub>1h</sub>	810	n.b.
Ex. Comp. 2	18 200	(175)	4,8 <sub>28d</sub>	590	n.b.
			-	n.b.	-
Ex. 1	4 200	(175)	1,0 <sub>1h</sub>	500	1,0
			1,6 <sub>5d</sub>	470	2,0
Ex. 2	3 300	(150)	1,2 <sub>30 min</sub>	120	2,7
			3,7 <sub>7d</sub>	270	5,4
Ex: 3a	3 300	(150)	10,4	17	6,6
Ex. 3b	3 600	(150)	10,4 <sub>1h</sub>	40	10,1
			15,3 <sub>7d</sub>	50	16,2
Ex. 4	3 200	(150)	10,9 <sub>12h</sub>	30	4,7
			15,8 <sub>7d</sub>	45	10,1

n.b = não determinado, temperatura em °C.

*Wilson*  
22

Os índices muito baixos nos valores indicados na coluna RF dão indicação sobre o período de tempo entre a realização da colagem e do ensaio.

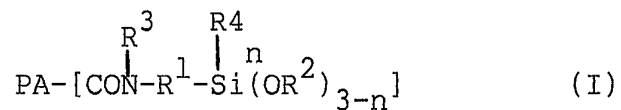
Todas as poliamidas reactivas mostram, o mais tardar após 7 dias, resistências a um calor superior a 200°C.

Poliamida (7) : Macromelt<sup>R</sup> 6797, da firma Henkel

Poliamida (2) : Macromelt<sup>R</sup> 6207, da firma Henkel

REIVINDICAÇÕES:

1a. - Processo para a preparação de poliamidas que contêm grupos reactivos de alcoxissilano que são endurecíveis por acção da humidade de fórmula geral (I)

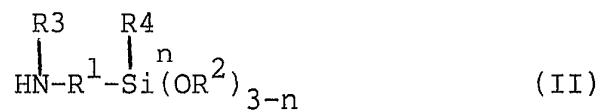


na qual, no grupo alcoxissilano,

n representa 0, 1 ou 2;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> e R<sup>4</sup> significam radicais orgânicos não reactivos;

R<sup>3</sup> significa ainda hidrogénio; e, o grupo alcoxissilano está ligado à referida poliamida por intermédio de um átomo de carbono pertencente ao radical de poliamida (PA), caracterizado pelo facto de se fazer reagir uma poliamida contendo um grupo éster com um alcoxissilano cuja cadeia termina por um grupo amino de fórmula geral (II)



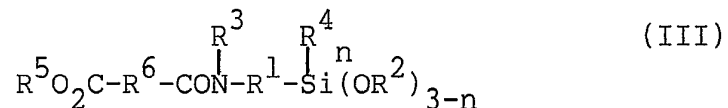
na qual

n significa 0, 1 ou 2;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> e R<sup>4</sup> representam radicais orgânicos não reactivos.

24  
Wilson

2a. Processo para a preparação de poliamidas de fórmula geral (I) definida na reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se fazer reagir uma poliamida contendo grupos amino, com um alcoxissilano cuja cadeia termina por um grupo éster de fórmula geral (III)



na qual

n significa 0, 1 ou 2;

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  e  $R^6$  significam radicais orgânicos não reactivos; e

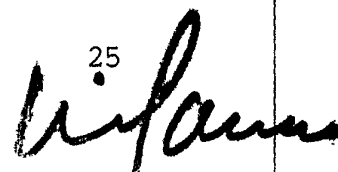
$R^5$  e  $R^6$  significam em especial radicais alifáticos.

3a. Processo para a preparação de poliamidas, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo facto de se realizar como uma reacção em duas fases operacionais num único vaso reaccional.

4a. Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de, na mencionada fórmula geral (I),  $R^1$  significar um grupo  $(CH_2)_n$ , em que n significa 1 a 20, em especial, 2 a 5, de preferencia, 3.

5a. Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de, na referida fórmula geral (I),  $R^2$  e  $R^4$ , independentemente um do outro, significarem um grupo alquilo, em especial, um grupo alquilo de cadeia linear tendo de preferência 1 a 5, em especial 1 ou 2 átomos de carbono.

6a. Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de, na citada fórmula



geral (I),  $R^2$  significar um grupo alcoxialquilo, em especial, um grupo metoxialquilo.

7a. Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de os substituintes  $R^2$  serem ligados uns aos outros.

8a. Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de, na fórmula geral (I),  $R^3$  significa hidrogénio.

9a. Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de, na mencionada fórmula geral (I), n significar 0 ou 1, de preferência 0.

10a. Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de os grupos alcoxissilano serem colocados nas extremidades.

11a. Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de a massa molecular (média em número) estar compreendida no intervalo entre 2 000 e 30 000, em especial, entre 5 000 e 20 000.

12a. Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de a cadeia básica de poliamida possuir, pelo menos predominantemente, ácido gordo dimérico, em especial ácido gordo dimérico técnico com um teor pequeno de ácido gordo trimérico, como componente ácido.

13a. Processo para a preparação de composições para massas de vedação, para colas de fusão e/ou para massas de

26  
Wilam

moldação, especialmente para colas de fusão, caracterizado pelo facto de se misturar pelo menos uma poliamida que contém grupos reactivos de alcoxissilano e é endurecível por acção da humidade de fórmula geral (I), de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 12, com as cargas inertes e outros aditivos apropriados para a aplicação pretendida, numa quantidade que de preferência é igual a no máximo 50% em peso da composição final.

14a. Processo para a preparação de composições para o vazamento de componentes eléctricos e/ou electrónicos, para a fabricação de artigos moldados, para a fixação de substratos na proximidade de fontes de calor, para a colagem de filtros de óleo, para a fabricação de revestimentos de cabos, para a fabricação de revestimentos de cabos em camadas, para o revestimento ou componentes de formulações de componentes que contraem por acção do calor, para a colagem de plásticos e/ou de vidro entre si ou com outros materiais, para a fabricação de velos com elevada resistência e para reparação de tubagens, caracterizado pelo facto de se misturar, pelo menos, uma poliamida que contém grupos reactivos de alcoxissilano e é endurecível por acção da humidade de fórmula geral (I), de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 12, com as cargas inertes e outros aditivos apropriados para a aplicação prevista para a composição pretendida.

Lisboa, 15 de Outubro de 1991

O Agente Oficial da Propriedade Industrial



**AMÉRICO DA SILVA CARVALHO**  
Agente Oficial da Propriedade Industrial  
Rua Marquês de Fronteiro, N.º 127 - 2.º  
1000 LISBOA