



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

(11) PI 1011351-7 B1



* B R P I 1 0 1 1 3 5 1 B 1 *

(22) Data do Depósito: 15/06/2010

(45) Data de Concessão: 25/08/2020

(54) Título: SOLUÇÃO, USO DE UMA SOLUÇÃO, TERPOLÍMERO, PROCESSO PARA PREPARAR TERPOLÍMEROS E, USO DE TERPOLÍMEROS

(51) Int.Cl.: C08G 69/36; C08L 77/00.

(30) Prioridade Unionista: 19/06/2009 DE 10 2009 025 537.0.

(73) Titular(es): BASF SE.

(72) Inventor(es): CHRISTIAN SCHMIDT; FAISSAL-ALI EL-TOUFAILI; PHILIPPE DESBOIS; RAQUEL FERNANDEZ RODILES.

(86) Pedido PCT: PCT EP2010058392 de 15/06/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/146054 de 23/12/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 19/12/2011

(57) Resumo: SOLUÇÃO, USO DE UMA SOLUÇÃO, TERPOLÍMERO, PROCESSO PARA PREPARAR TERPOLÍMEROS E, USO DE TERPOLÍMEROS. A invenção refere-se a uma solução em terpolímero composto de monômeros dos componentes A, B e C, a quantidade total da qual é 100% em peso, a) 5 a 60% em peso de lactamas como componente A, b) 5 a 60% em peso de quantidades equimolares de ácido adipico e uma ou mais diaminas alifáticas como componentes B, c) 10 a 70 % em peso de quantidades equimolares de ácido adipico e 4,4' - diaminodiclohexialmentetano (dicycan) como componentes C, em um sistema de solvente livre de hidrocarbonetos aromáticos, contendo 50 a 100% em peso de alanol - C1-4, 0 a 50 % em peso de água e um máximo de 10% em peso de outros solventes livres de hidrocarbonetos aromáticos, em que a quantidade total do sistema de solvente é 100% em peso e um terpolímero composto dos monômeros dos componentes A, B e C, a quantidade total da qual é 100% em peso, a) 15 a 40% em peso de lactamas como componentes A, b) 20 a 45% em peso de quantidades equimolares de ácido adipico e uma ou mais diaminas alifáticas como componentes B, C) 25 a 60 % em peso de quantidades equimolares de ácido adipico e 4, 4' - diaminodiclohexilmetano(Dicycan) como componente C, exceto terpolímeros compostos de 30 a 40 % em (...).

SOLUÇÃO, USO DE UMA SOLUÇÃO, TERPOLÍMERO, PROCESSO PARA PREPARAR TERPOLÍMEROS E, USO DE TERPOLÍMEROS

[01] A invenção refere-se à terpolímeros formados de lactamas, quantidades equimolares de ácido adípico e diaminas alifáticas, e quantidades equimolares de ácido adípico e 4,4'- diaminodiclohexilmetano (dicycan) e soluções alcoólicas dos mesmos, processos para a sua preparação e seu uso para revestimento de superfícies sólidas.

[02] Terpolímeros de náilon-6/6.6/dicycan e o uso dos mesmos para revestimento de superfícies sólidas são conhecidos. A DE 755 617 refere-se a processos para a preparação de produtos de condensação, no qual podem incluir terpolímeros de náilon-6/6.6/dicycan. Soluções dos polímeros são preparadas em um solvente compreendendo metanol, benzeno ou tolueno e, opcionalmente água.

[03] Os terpolímeros obtidos não possuem temperaturas de transição vítreia suficientemente elevadas para todas as aplicações. Além disso, as soluções aromáticas são prejudiciais à saúde e podem ser eliminadas apenas de uma maneira cara e inconveniente.

[04] É um objeto da presente invenção fornecer soluções de terpolímeros especialmente de náilon-6/6.6/dicycan que evitam as desvantagens das soluções conhecidas. Além disso, terpolímeros correspondentes são fornecidos, que especialmente têm uma temperatura de transição vítreia mais elevada e exibem melhor propriedades de desempenho.

[05] O objetivo é alcançado de acordo com a invenção por uma solução compreendendo um terpolímero formado dos monômeros de componentes A, B e C, a quantidade total da qual resulta até 100% em peso,

- a. 5 a 60% em peso de lactamas como componente A,
- b. 5 a 60% em peso de quantidades equimolares de ácido adípico e uma ou mais diaminas alifáticas como componente B,
- c. 10 a 70% em peso de quantidades equimolares de ácido

adípico e 4,4'- diaminodiclohexilmetano(dicycan) como componente C, em um sistema de solvente livre de aromáticos compreendendo 50 a 100% em peso de alanol-C₁₋₄, 0 a 50% em peso de água e um máximo de 10% em peso de outros solventes livres de aromáticos,

em que a quantidade total do sistema de solvente resulta em até 100% em peso.

[06] O objeto também é atingido por um terpolímero formado de monômeros dos componentes A, B e C, a quantidade total da qual resulta até 100% em peso,

a) 15-40% em peso, de preferência 20 a 40% em peso, de lactamas como

componente A

b) 20 45% em peso, de preferência 20 a 40 % em peso, de quantidades equimolares de ácido adípico e uma ou mais diaminas alifáticas como componente B,

c) 25 a 60 % em peso, de preferência 30 a 60% em peso, de quantidades equimolares de ácido adípico e 4,4'-diaminodiclohexilmetano (dicycan) como componente C,

excluindo terpolímeros formados de 30 a 40 % em peso do componente A, 30 a 40% em peso do componente B e 30 a 40% em peso do componente C.

[07] Os pesos indicado dos polímeros são baseados no peso do monômero de partida na mistura e não nas unidades repetitivas do polímero.

[08] Verificou-se de acordo com a invenção que os terpolímeros acima mencionados têm boa solubilidade em um sistema de solvente livre de aromáticos que geralmente compreende predominantemente alanol-C₁₋₄ e

soluções correspondentes tem boa utilização para revestimento de superfícies sólidas. Além disso, constatou-se também que os terpolímeros inventivos exibem uma gama vantajosa de propriedades mecânicas e propriedades de desempenho que os tornam particularmente vantajosos para serem usados no revestimento de superfícies sólidas. Uma temperatura de transição vítreia elevada especialmente melhora o armazenamento e estabilidade de transporte dos sistemas de revestimento.

[09] Nas soluções inventivas, de preferência 10 a 50% em peso do componente A, 10 a 50% em peso do componente B e 20 a 60% em peso do componente C estão presentes no terpolímero, a quantidade total da qual resulta até 100% em peso.

[10] O sistema de solvente livre de aromáticos não contém quaisquer hidrocarbonetos aromáticos, mais particularmente, nenhum benzeno ou tolueno. De preferência contém 70 a 100% em peso, mais preferivelmente 80 a 100 % em peso de alanol-C₁₋₄, 0 a 30% em peso, mais preferivelmente de 0 a 20 % em peso de água% e um máximo de 5 % em peso, mais de preferência, no máximo, 2,5% em peso, mais preferivelmente no máximo 1% em peso, de outros solventes, onde a quantidade total do sistema de solvente resulta em até 100% em peso. Mais preferivelmente, apenas alanol-C₁₋₄ e água estão presentes no sistema de solvente. Os alcanóis-C₁₋₄ usados podem todos alcanóis correspondentes. Preferência é dada ao uso de metanol, etanol, n-propanol ou isopropanol, e misturas dos mesmos. Particular preferência é dada ao uso de metanol.

[11] As lactamas do componente A usadas podem ser quaisquer adequadas. Preferência particular é dada ao uso de caprolactama. As diaminas alifáticas do componente B são preferivelmente alquilenodiaminas-C₄₋₁₂ lineares terminais, mais preferivelmente alquilenodiaminas-C₄₋₈, em particular hexametilenodiamina.

[12] Os terpolímeros são formados essencialmente dos monômeros

A, B e C. Para ajustar o teor do grupo de extremidade particular, é possível quantidades adicionais menores de ácidos mono ou dicarboxílicos ou mono ou diaminas estar presentes. A adição de pequenas quantidades de comonômeros copolimerizáveis (máximo de 5% em peso, mais preferivelmente, no máximo 2,5% em peso, especialmente 1% em peso, com base na quantidade total de monômeros) é também possível. Mais preferivelmente, o terpolímero compreende somente os monômeros dos componentes A, B e C.

[13] Os terpolímeros inventivos compreendem de preferência 20 a 30% em peso do componente A, 20 a 30% em peso do componente B e 40 a 60% em peso do componente C, onde a quantidade total resulta até 100% em peso. Especialmente preferido são 20 a 30% em peso do componente A, 20 a 27,5% em peso do componente B e 45 a 55 % em peso do componente C. Especialmente preferido é um terpolímero com base em 25 % em peso do componente A, 25 % em peso do componente B e 50 % em peso do componente C, onde as quantidades particulares podem variar de $\pm 20\%$, de preferência $\pm 10\%$, especialmente $\pm 5\%$.

[14] Terpolímeros inventivos ou soluções podem ser usadas para quaisquer revestimentos. Eles podem especialmente ser lacas ou películas.

[15] Os terpolímeros inventivos ou as soluções inventivas compreendendo terpolímeros são usados para as superfícies sólidas de revestimento, tais como cabos e fios. Para este fim, as soluções de revestimento podem compreender todos os aditivos usuais adequados. As soluções de preferência adicionalmente compreendem retardadores de chama, modificadores de viscosidade, reguladores de fluxo, auxiliares na formação de película, promotores de adesão ou misturas dos mesmos. É também possível que outros aditivos convencionais podem estar presentes.

[16] Os terpolímeros inventivos podem ser preparados por quaisquer processos adequados. Preferência é dada para preparação dos

mesmos, reagindo os componentes monoméricos A, B e C com adição de água a uma temperatura na faixa de 210 a 290 °C, de preferência 260 a 280 °C, e uma pressão variando de 0,3 a 5 MPa, de preferência 0,5 a 2 MPa.

[17] Processos diferentes possíveis de preparação são descritos em detalhes abaixo.

[18] Em uma modalidade da invenção, um processo para a preparação de poliamidas é realizado em um reator tanque com uma extrusora a jusante. Proveniente de lactama, diaminas e ácidos dicarboxílicos e também dicycan uma mistura estequiométrica de monômeros é convertida em um processo em batelada em um reator de tanque agitado. Neste processo, cerca de 90% dos grupos funcionais de extremidade, ou seja, grupos de extremidade de carboxila e amino são convertidos, de modo a resultar em um pré-polímero de baixo peso molecular. Devido à reação de condensação, produz água, de modo que uma pressão se desenvolve no reator na temperatura de reação ajustada. Uma vez que a reação atingiu o equilíbrio, resultando em uma pressão constante, a pressão pode ser opcionalmente ser liberada, no caso que a água, com ou sem monômeros, é removida na forma gasosa, ou a reação é continuada a pressão constante. O pré-polímero é então transferido para uma extrusora onde é convertido ainda em temperaturas elevadas acima do ponto de fusão com descarga de água, com ou sem monômeros ou oligômeros. Nenhum dos monômeros são medidos em separado na extrusora, mas apenas o pré-condensado com estequimetria equilibrada é transferido para fora do reator tanque agitado. Os perfis de pressão e temperatura aplicados dependem da poliamida particular e a viscosidade desejada do produto final. Por exemplo, o tempo de conversão no reator de tanque agitado pode ser de duas horas, no curso da qual a pressão sobe para 1,6 MPa. Ao atingir uma pressão constante, a temperatura pode ser mantida por mais duas horas antes do início da descarga usando uma extrusora dupla rosca.

[19] É também possível para dois reatores de tanque ser operados

alternadamente, no caso os pré-polímeros preparados em cada caso são transferidos para a extrusora.

[20] Em uma modalidade alternativa, um tanque de armazenamento para a extrusora é conectado entre o reator de tanque agitado e a extrusora. Não há mais conversão química adicional do pré-polímero no tanque de armazenamento. Normalmente, a temperatura do reator de tanque agitado é também mantida no recipiente de armazenamento, e o pré-polímero é geralmente mantido sob pressão (até 3 MPa). A mistura pré-polímero/água é então descomprimida na extrusora.

[21] Alternativamente, a preparação é realizada por um processo em uma extrusora, em que uma mistura de sólidos contendo a mistura de monômeros é aquecida em uma extrusora de rosca dupla para uma temperatura de 150 a 400°C por um tempo de residência de 10 segundos a 30 minutos com a remoção de vapor d'água, com ou sem diaminas, através das aberturas.

[22] O processo continua com uma mistura de sólidos que compreende uma mistura de monômeros. A mistura sólida pode também compreender ainda outros ingredientes tais como fibras, cargas, corantes ou aditivos. Normalmente, a mistura de monômeros está presente na forma de sal, caso em que a água formada na formação do sal é muito substancialmente removida antes da reação na extrusora. Água residual remanescente pode ser removida na extrusora através das aberturas. Teores típicos de água para uma mistura sólida de monômeros estão na faixa de 5 a 30% em peso, de preferência 10 a 20% em peso, da mistura de monômero.

[23] De acordo com a invenção, a reação é realizada em uma extrusora de co-rotação que tem aberturas. Extrusoras adequadas são conhecidas por aqueles especialistas na técnica e são descritas, por exemplo, na DE-A 195 14 145.

[24] O tempo de permanência na extrusora é de 10 segundos a 30

minutos, de preferência de 10 segundos a 20 minutos, especialmente de 30 segundos a 5 minutos.

[25] A reação é efetuada a uma temperatura na faixa de 150 a 400°C, de preferência 200 a 330°C. A temperatura pode especialmente ser de 250 a 330°C, especialmente 260 a 330°C.

[26] A pressão na extrusora é a pressão autógena e é adicionalmente também ajustada por meio da proporção de vapor e diamina removida por meio das aberturas.

[27] De preferência, a diamina e água removidas das aberturas são pelo menos parcialmente condensadas, e a diamina assim obtida é reciclada na extrusora. Por exemplo, as descargas das aberturas podem ser combinadas e separadas em uma coluna, caso em que vapor é removido via o topo, enquanto um condensado de diamina/água é descarregado nos fundos e reciclado para a extrusora.

[28] É possível de acordo com a invenção executar composição com fibras, cargas, corantes ou aditivos diretamente na extrusora. Para este fim, as fibras, cargas, corantes, aditivos, ou misturas dos mesmos são alimentados diretamente na extrusora, além da mistura de monômero. Isso permite que etapas de processamento adicionais sejam dispensadas.

[29] A extrusão da invenção pode ser seguida por etapas de processamento adicionais tais como pós-condensação em fase sólida e uma etapa de granulação. Esses procedimentos são conhecidos per se e são descritos, por exemplo, na literatura acima mencionada.

[30] Fibras e cargas são listadas, por exemplo, como componente (B) na EP-A-0 667 367.

[31] Aditivos convencionais tais como estabilizadores e retardadores de oxidação, agentes para combater a decomposição térmica, decomposição por luz ultravioleta, lubrificantes e agentes desmoldantes, corantes, pigmentos e plastificantes são também descritos na EP-A-0 667 367.

As poliamidas preparadas de acordo com a invenção de preferência tem uma temperatura de transição vítreia na faixa de 60 e 95°C e uma temperatura de fusão na faixa de 170 a 270°C. Elas de preferência têm cristalinidade muito baixa, por exemplo, abaixo de 15% ou zero e são transparentes.

[32] A mistura de monômero pode ser preparada, por exemplo, por secagem de soluções de monômero aquosa, por precipitação no curso da redução da temperatura ou por ventilação de uma porção da água ou através da mistura de sais separados.

[33] As poliamidas são tipicamente pelotizadas após a polimerização por adição/policondensação, extraídas com água de modo a remover monômeros remanescentes e dímeros e, posteriormente, pós-condensado para aumentar o peso molecular ou a viscosidade. Neste caso, a umidade introduzida durante a extração tem que ser removida das pelotas de poliamida. Para essa finalidade, diferentes processos são conhecidos.

[34] Uma redução do extrato é obtida através de um processo contínuo para a pré-secagem e pós-condensação de pelotas de poliamida na fase sólida, em que

1) a pré-secagem é realizada em um aparelho de secagem contínua (por exemplo, um secador de torre, por exemplo, com um leito móvel, secadores de leito móvel, secador de leito fluidizado/pulsado), que é operado em contra-fluxo ou fluxo cruzado com gás inerte, vapor d'água ou uma mistura de gás inerte e vapor d'água a uma temperatura da pelota na faixa de 70-200°C, e

2) a pós-condensação contínua subsequente é realizada em um eixo separado com leito móvel a uma temperatura da pelota que pode ser acima, igual ou abaixo da temperatura da pelota no estágio (1) e na faixa de 120 a 210°C, operando o eixo em contracorrente com gás inerte, vapor d'água ou uma mistura de gás inerte e vapor d'água, fornecendo o gás inerte a pelo menos dois lugares ao longo do eixo, 15 a 90% do gás inerte sendo fornecido

no fundo do eixo e de 10 a 85% do gás inerte na metade superior, de preferência no terço superior abaixo da superfície da pelota.

[35] A pré-secagem (estágio 1) é realizada está a uma temperatura da pelota na faixa de 70 a 200°C, de preferência 120 a 180°C, em especial 140 a 180°C.

[36] A pós-condensação é realizada a uma temperatura da pelota que está acima, abaixo ou igual à temperatura da pelota no estágio (1). A temperatura da pelota no estágio (2) está na faixa de 120 a 210°C, de preferência na faixa de 160 a 180°C, particularmente na faixa de 165 a 175°C.

[37] A temperatura no estágio (2) é escolhida em função do peso molecular desejado ou a viscosidade desejada da poliamida e do tempo de residência nos dois estágios. Para viscosidades maiores ou pesos moleculares mais altos, temperaturas mais altas são usadas.

[38] A pré-secagem é de preferência realizada a uma pressão na faixa de 0,1 a 1 MPa abs., especialmente na faixa de 0,1 a 0,5 MPa abs. A pós-condensação é de preferência realizada a uma pressão na faixa de 0,1 a 1 MPa abs., especialmente na faixa de 0,1 a 0,5 MPa abs. Uma pressão elevada é geralmente estabelecida de modo a evitar a entrada de ar (oxigênio).

[39] De acordo com a invenção, o gás inerte, o vapor d'água ou a mistura de gás inerte/vapor d'água é fornecida no estágio (2) a pelo menos dois lugares ao longo do eixo, com 15 a 95% do gás inerte ou da mistura de gás inerte/vapor d'água sendo fornecida no fundo do eixo, e de 5 a 85% do gás inerte ou a mistura de gás inerte/vapor d'água no terço superior abaixo do topo do eixo. Ao mesmo tempo, as pelotas migram do topo para o fundo do eixo por meio da gravidade, e são assim tratadas em contracorrente com gás inerte, vapor d'água ou uma mistura de gás inerte/vapor d'água.

[40] De preferência, no estágio (2) 30 a 90% do gás inerte, vapor d'água ou a mistura de gás inerte/vapor d'água, especialmente 50 a 85% do gás inerte, vapor d'água ou a mistura de gás inerte/vapor d'água é fornecida

no fundo do eixo, e 10 a 70%, mais preferivelmente 15 a 50% do gás inerte, vapor d'água ou a mistura de gás inerte/vapor d'água na metade superior, ou na região de 1/8 a 3/8 do comprimento do eixo abaixo da superfície da pelota. Quando o eixo estiver completamente cheio, o topo do eixo e a superfície da pelota estão na mesma altura. Em uma modalidade, o gás inerte ou a mistura de gás inerte/vapor d'água é fornecida na parte inferior do eixo e a cerca de ¼ do comprimento do eixo abaixo do nível da pelota.

[41] As dimensões do eixo são de preferência tal que a velocidade do gás na superfície da pelota não atinja o ponto de fluidização.

[42] O meio de secagem ou de extração usado nos estágios (1) e (2) pode ser quaisquer gases inertes adequados. Preferência é dada ao uso, no estágio (1) vapor d'água, nitrogênio ou misturas dos mesmos como o meio de secagem e no estágio (2), nitrogênio com um teor de vapor d'água de 0 a 90% de peso, de preferência 0 a 10% em peso como um meio de secagem ou extração. Preferivelmente, um meio de secagem ou extração livre de oxigênio é usado nos estágios 1 e 2.

[43] No estágio (1), de preferência 1 a 20 kg de gás inerte, vapor d'água ou mistura de gás inerte/vapor d'água, mais preferivelmente 2 a 10 kg de gás inerte ou mistura de gás inerte/vapor d'água, são introduzidos por kg de poliamida.

[44] No estágio (2), de preferência pelo menos 0,5 kg de gás inerte, vapor d'água ou mistura de gás inerte/vapor d'água por kg de poliamida, mais preferivelmente 1 a 7 kg de gás inerte ou mistura de gás inerte/vapor d'água por kg de poliamida, são introduzidos no eixo.

[45] Gás inerte ou mistura de gás inerte/vapor d'água conduzidos através da pré-secagem e através da pós-condensação em cada caso pode ser descartado após ter sido descarregada. Preferivelmente, entretanto, o gás inerte ou a mistura de gás inerte/vapor d'água, após o processamento, é reciclado parcialmente ou completamente no processo.

[46] O meio de secagem cheio que deixa o aparelho no estágio (1) é de preferência tratado e reciclado parcial ou totalmente para o processo. O tratamento é feito por lavagem de gás a uma temperatura abaixo de 60⁰C, de preferência abaixo de 45⁰C. A fim de evitar o acúmulo de impurezas no gás inerte, se necessário, de preferência 0,1 a 10% em peso, em particular, cerca de 1% em peso, do meio de secagem deixando o aparelho é substituído por meio fresco no estágio (1).

[47] O meio de secagem ou extração cheio que deixa o eixo no estágio (2) é de preferência tratado e parcial ou totalmente reciclado para o processo. Por exemplo, 0,1 a 10% em peso do meio de extração deixando o eixo é substituído por meio de extração de fresco. O tratamento é realizado analogamente para o estágio 1, por exemplo, por lavagem do gás. Opcionalmente, o meio de secagem ou extração cheio do estágio (2) pode ser usado para aquecimento/secagem no estágio (1).

[48] Em outra modalidade, o meio de secagem do estágio 1 é conduzido para o estágio 2 após o tratamento.

[49] O tempo de residência das pelotas no estágio (1) é de preferência 0,2 a 15 horas, mais de preferência 0,5 a 10 horas.

[50] O tempo de residência no estágio (2) é de preferência 5 a 80 horas, especialmente 20 a 40 horas.

[51] Os termos de aparelho, a secagem e pós-condensação podem ser projetados e realizados, por exemplo, como descrito na EP-B-1 235 671. Por exemplo, um secador de fluxo cruzado pode ser usado no estágio (1). Alternativamente, é possível usar secador de torre, secadores de correia ou de leito fluidizado no estágio (1).

[52] No estágio (2), preferência é dada ao uso de um secador de torre. Um aparelho de refrigeração pode ser conectado a jusante do secador de torre. Geometrias adequadas dos aparelhos são detalhados na EP-B-1 235 671 no relatório e nos desenhos.

[53] Referência é feita aqui especialmente para o procedimento com uma torre ativa que tem um circuito de gás inerte suplementar, ver os parágrafos [0032] a [0037] da EP-B-1235 671.

[54] Um esgotamento da umidade realizável (secagem no contexto da invenção) leva geralmente de um teor de umidade inicial de cerca de 3 a 15% em peso nas pelotas de poliamida a valores na faixa de 0,02 a 4% em peso.

[55] A poliamida que sai da extração e é utilizada na pré-secagem tem um teor de monômero residual na faixa de mais de 0 a 0,08% em peso. De preferência uma poliamida na qual o teor de monômero residual é inferior a 0,05 ou 0,03% em peso, e o teor de dímero cíclico residual é menor que 0,1 ou 0,08% em peso, é introduzida no pré-secador. Em uma modalidade da invenção, o teor de monômero residual na saída do estágio 2 é maior do que na entrada do estágio 1

[56] A remoção de monômeros e dímeros na extração evita com segurança que precipitados e depósitos se formem sobre o aparelho, que poderia no fim das contas bloquear os eixos e a linha de vapor.

[57] No estágio (2), um eixo separado ou um secador de torre é usado, através do qual o fluxo através do qual a poliamida flui em um leito móvel devido à gravidade. O rendimento e o nível de pelota no eixo podem ser usados para estabelecer tempos de residência diferentes e, junto com a influência de diferentes temperaturas, produz produtos de diferentes pesos moleculares. Apropriadamente, oxigênio atmosférico é excluído na secagem da torre, uma vez que reage com as pelotas de polímero quente, que leva a descoloração no produto acabado.

[58] Uma razão porque a conexão a montante do estágio 1 é necessária é a fim de remover a umidade residual da extração antes das pelotas no secador de torre (estágio 2). Caso contrário, o calor de evaporação necessário poderia ser reduzido para abaixo da temperatura de condensação

de vapores, e as pelotas iriam aglutinar.

[59] A dissociação de secagem e pós-condensação permite as duas etapas de processo a serem operadas em níveis de temperatura fixadas individualmente. Além disso, o tempo de residência da pelota em cada caso pode ser fixado de maneira variável. Ao projetar o tamanho e o nível enchimento do pré-secador e pós-condensador pode alcançar o resultado de tempos de residência diferentes com fluxo de massa igual total.

[60] A invenção é ilustrada em detalhes pelos exemplos que se seguem.

Exemplos

Preparação do sal de monômero

[61] Para preparar o sal, um aparelho com agitação foi usado. Ele consistia de um recipiente de vidro de 2 litros com placa de metal associada, que foi fixada no recipiente com parafusos e um anel de vedação. É possível descarregar a solução de sal de maneira homogênea através de aberturas na parte inferior. O recipiente de vidro foi conectado a um termostato de circulação de modo a aquecer a solução salina e ajustar a temperatura desejada na solução. Um agitador de âncora para de maneira homogênea misturar os produtos químicos foi montado na placa de metal. Um funil e, para resfriamento, um condensador de refluxo com jaqueta com água como o meio de refrigeração foram fixados na placa de metal. Para inertização, o recipiente foi conectado a uma linha de gás nitrogênio via a placa de metal.

[62] Inicialmente, dicycan sólido foi fundido em água ligeiramente fervente. Posteriormente, água foi inicialmente carregada em um recipiente de vidro de 2 litros com resfriamento por refluxo, fornecimento de nitrogênio constante (10 l h^{-1}) e velocidade de agitação $n=200 \text{ min}^{-1}$, e o termostato foi fixado a 45°C .

[63] Caprolactama, sal de hexametilenodiamina e ácido adípico foram então adicionados sequencialmente. O dicycan em fusão foi adicionado

gota a gota a esta solução enquanto se observa a temperatura da solução do sal, que não deve exceder 60°C. O recipiente foi fechado com uma rolha de vidro, a temperatura no termostato foi aumentada para 95°C, e a mistura foi agitada até que a homogeneidade fosse estabelecida.

[64] Depois de descarregar a solução em um prato seco, o sal precipitado para fora devido ao resfriamento.

[65] Com fornecimento constante de nitrogênio (400 l h⁻¹), o sal foi subsequentemente secado em um forno a vácuo, a 50°C a um baixo teor de água. Depois disso, o resíduo foi analisado, e a pré-condensação foi iniciada em um valor suficientemente baixo (w (H₂O) <1%).

Pré-condensação

[66] Após a síntese da mesma, os sais são pré-condensados em mini-autoclaves em banho de óleo aquecido sob pressão até que o equilíbrio seja estabelecido, a fim de evitar precipitação de monômeros e produtos de reação e, portanto, alcançar altos pesos moleculares dos produtos. No curso deste, foi necessário garantir que as autoclaves são fechadas hermeticamente e, portanto, os monômeros não são descarregados com o vapor d'água. A pré-condensação foi realizada a 220°C.

[67] A pré-condensação dos sais foi realizada em mini-autoclaves de 24 ml, em que o sal seco foi introduzido. Estas mini-autoclaves são tubos de metal que são selados em ambas as extremidades por fechamentos Swagelok. As autoclaves foram aquecidas usando um banho de aço, que foi encerrado por um saco isolado para proteger contra a perda de calor e estava cheio com liga de Wood.

[68] Após a fusão da liga, as autoclaves foram imersas no banho de metal líquido por meio de um suporte. Para estabelecer a temperatura desejada, uma placa de aquecimento, um aquecedor de imersão, um regulador de temperatura e dois termopares únicos enjaquetados foram utilizados, que foram imerso na liga em fusão junto com o aquecedor de imersão. Para evitar

perdas de calor, o banho de metal foi coberto com folha de alumínio. O aparelho foi protegido por uma proteção de excesso de temperatura no regulador, e por um cartucho ESTI (ESTI-Apparatebau GmbH, Berlim) que foi mergulhado no metal líquido.

[69] Um tubo de Teflon foi introduzido no interior da mini-autoclave, de modo a evitar a adesão do produto nas paredes após o resfriamento. Um lado da autoclave foi fechado, e o sal foi introduzido até a metade do volume da autoclave em uma caixa de luva purgada com nitrogênio para inertização. Posteriormente, esta foi completamente fechada e selada.

[70] O banho de metal foi inicialmente aquecido a 80⁰C de modo a produzir uma fusão. Subsequentemente, a temperatura de reação necessária foi definida no regulador. A mini-autoclave foi fixada ao suporte com a ajuda de um arame, imersa no banho de metal e coberta com folha de alumínio.

[71] A autoclave foi removida novamente do metal após 8 horas a 220⁰C em cada caso, e resfriada sob ar por 1 minuto. Após a remoção do arame, ela foi colocada em água em ebulição de modo a remover o metal remanescente do lado de fora. Para abrir a autoclave, o fechamento especial foi imerso no banho de metal e em seguida aberto. O produto de copoliamida foi removido.

Tratamento a quente dos pré-condensados

[72] O objetivo da ultima etapa de preparação foi a remoção de água de dissolução dos sais ainda presentes e a água de reação foi formada na poli-condensação completamente por tratamento térmico dos pré-condensados na fase sólida a 175⁰C. Desta forma, o equilíbrio foi deslocado para o lado da poliamida para obter produtos de alto peso molecular. As propriedades das mesmas foram então determináveis com o auxílio de calorimetria diferencial dinâmica. Isto envolveu primeiro a secagem dos pré-condensados a baixas temperaturas. Para o tratamento térmico e assim a remoção da água do pré-

condensados, um forno de secagem foi utilizado, na qual uma corrente de nitrogênio de inertização foi fornecida através de um rotâmetro. Os pré-condensados foram inicialmente secos a uma temperatura de 80°C e 120°C para 72 h em cada caso sob um suprimento constante de nitrogênio (volume de operação = 400 l h⁻¹) e, em seguida, secos a quente a 175°C por 24 h. As propriedades dos produtos são resumidas na tabela 1.

Composições das copoliamidas

As diferentes composições estequiométricamente equivalentes das copoliamidas estão listadas na tabela 1.

	C1	C2	C3	C4	C5
Substância	W	w	w	w	w
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Caprolactama	30,4	28,3	32,6	25,4	35,4
Ácido adípico	33,5	33,5	33,5	36,3	30,7
Hexametilenodiamina	14,9	12,2	17,6	17,1	12,6
Dicycan	21,3	26,0	16,4	21,3	21,3
Peso inicial após sal					
Capro (A)	30,4	28,3	32,6	25,4	35,4
HMD + ADS (B)	33,5	27,6	39,7	38,5	28,5
D + ADS (C)	36,2	44,2	27,8	36,2	36,2
Componentes em PA					
N 6	33,1	30,8	35,5	27,9	38,3
N 66	31,5	26	37,3	36,5	26,6
N D6	35,4	43,2	27,2	35,7	35,1
Tg [°C]	88,0	94,0	77,0	84,0	87,0
Tm [°C]	207,5	212,1	191,6	212,9	207,2
ΔH _m [J/g]	4,0	3,0	3,0	19,0	4,0
K [%]	1,8	1,3	1,3	8,4	1,8
VN [ml/g]	155,0	163,0	148,0	150,0	130,0
Amino	92,2	57,7	84,0	62,8	64,3
Carboxila	61,0	63,0	55,0	64,0	70,0

Análise das copoliamidas

Calorimetria diferencial dinâmica

[73] Para determinar as temperaturas de transição vítreia e de fusão e a cristalinidade, 8,5 mg da copoliamida em cada caso foram pesados em uma panela de amostra e colocadas em um forno do calorímetro diferencial com a amostra de referência (ar), e a célula de teste DSC foi purgada com nitrogênio (volume de operação = 50 ml min⁻¹) por 5 min. A célula foi então

aquecida por um programa de temperatura com uma taxa de aquecimento $\beta = 20 \text{ K min}^{-1}$ até 380°C (copoliamida B) ou a 280°C (copoliamida A), a fim de eliminar a influência da história térmica. Após o resfriamento do forno com $\beta = 20 \text{ K min}^{-1}$ a 60°C , a célula foi aquecida novamente em um segundo ciclo de aquecimento com $\beta = 20 \text{ K min}^{-1}$ para a temperatura especificada, e então posteriormente o aparelho foi resfriado. As temperaturas finais foram mantidas constantes por 5 min em cada caso. Os perfis da curva obtidas foram usadas para determinar a temperatura de transição vítreia T_g e temperatura de fusão T_m e a entalpia de fusão ΔH_m com o auxílio de um programa de avaliação.

C6

[74] 3,055g de uma solução aquosa de hexametilenodiamina (69,96% em peso), 5,224 g de ácido adípico, 3,651 g de dicycan e 4,181 g de caprolactama foram pesados em um frasco de reagente, colocado em uma autoclave não agitada e lavadas três vezes com 1 MPa de nitrogênio de cada vez. A autoclave foi aquecida a 280°C e uma pressão elevada de 1,6 MPa foi mantida nesta temperatura por 2 horas. Posteriormente, a autoclave foi despressurizada para a pressão ambiente no prazo de 110 minutos, e a pós-condensação foi realizada na mesma temperatura sob uma corrente de nitrogênio por 120 minutos. O produto retirado foi extraído com água e secado.

[75] O polímero transparente, claro que foi preparado nestas condições, com uma composição de 30/30/40% em peso dos componentes N6/N66/ND6 mostraram uma viscosidade de 85 a 132 ml/g (0,5% em peso em ácido sulfúrico concentrado) e uma temperatura de transição vítreia entre 77°C e 79°C (DSC, segunda operação de resfriamento a 20 K/min). A solução, preparada à temperatura ambiente, de 10% em peso do terpolímero em uma mistura de solvente composta de etanol e água (80: 20% em peso) era clara e foi verificada ser estável à temperatura ambiente.

C7

[76] 2,738 g de uma solução aquosa de hexametilenodiamina (69,96% em peso), 5,314 g de ácido adípico, 4,181 g de dicycan e 3,747 g de caprolactama foram pesados em um frasco reagente, colocado em uma autoclave não agitada e lavadas três vezes com 1 MPa de nitrogênio de cada vez. A autoclave foi aquecida a 280 °C e uma pressão elevada de 1,6 MPa foi mantida nesta temperatura por 2 horas. Posteriormente, a autoclave foi despressurizada para a pressão ambiente no prazo de 110 minutos, e a pós-condensação foi realizada na mesma temperatura sob uma corrente de nitrogênio por 120 minutos. O produto retirado foi extraído com água e secado.

[77] O polímero transparente, claro que foi preparado nestas condições, com uma composição de 27/27/46% em peso dos componentes N6/N66/ND6 mostraram uma viscosidade de 84 a 112 ml/g (0,5% em peso em ácido sulfúrico concentrado) e uma temperatura de transição vítreia entre 88°C e 91°C (DSC, segunda operação de resfriamento a 20 K/min). A solução, preparada à temperatura ambiente, de 10% em peso do terpolímero em uma mistura de solvente composta de etanol e água (80: 20% em peso) era clara e foi verificada ser estável à temperatura ambiente.

REIVINDICAÇÕES

1. Solução, caracterizada pelo fato de que compreende um terpolímero formado dos monômeros de componentes A, B e C, a quantidade total da qual resulta até 100% em peso,

- a) 20 a 30% em peso de lactamas como componente A,
 - b) 20 a 27,5% em peso de quantidades equimolares de ácido adípico e uma ou mais diaminas alifáticas como componente B,
 - c) 45 a 55% em peso de quantidades equimolares de ácido adípico e 4,4'- diaminodiclohexilmetano(dicycan) como componente C,
- em um sistema de solvente livre de aromáticos compreendendo

50 a 100% em peso de alanol-C₁₋₄,

0 a 50% em peso de água e

não mais de 10% em peso de outros solventes livres de aromáticos,

onde a quantidade total do sistema de solvente resulta em até 100% em peso.

2. Solução de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que 70 a 100% em peso de alanol-C₁₋₄, 0 a 30% em peso de água e não mais de 5% em peso, de preferência, não mais de 2,5% em peso, de outros solventes livres de aromáticos estão presentes no sistema de solvente, onde a quantidade total do sistema de solvente resulta em 100% em peso.

3. Solução de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende retardadores de chama, modificadores de viscosidade, reguladores de fluxo, auxiliares de formação de película, promotores de adesão ou misturas dos mesmos.

4. Solução de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a lactama do componente A é caprolactama e a diamina alifática do componente B é uma alquilenodiamina-C₄₋₆ terminal

linear.

5. Uso de uma solução como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de ser para o revestimento de superfícies sólidas.

6. Terpolímero, caracterizado pelo fato de ser formado de monômeros dos componentes A, B e C, a quantidade total da qual resulta em até 100% em peso,

- a. 20 a 30% em peso de lactamas como componente A,
- b. 20 a 27,5% em peso de quantidades equimolares de ácido adípico e uma ou mais diaminas alifáticas como componente B,
- c. 45 a 55% em peso de quantidades equimolares de ácido adípico e 4,4'- diaminodiclohexilmetano(dicycan) como componente C.

7. Terpolímero de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a lactama do componente A é caprolactama e a diamina alifática no componente B é hexametilenodiamina.

8. Processo para preparar terpolímeros como definidos em qualquer uma das reivindicações 6 ou 7, caracterizado pelo fato de reagir os monômeros dos componentes A, B e C com adição de água a uma temperatura na faixa de 210 a 290 °C e uma pressão na faixa de 0,3 a 5 MPa.

9. Uso de terpolímeros como definidos em qualquer uma das reivindicações 6 ou 7, caracterizado pelo fato de ser para revestimento de superfícies sólidas.