

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 94.669

REQUERENTE: ATOCHEM, francesa, com sede em La Défense 10,
4 & 8, Cours Michelet, 92800 Puteaux, França

EPÍGRAFE: "Processo para a preparação de copoliesteramidas semialifáticas termotrópicas"

INVENTORES: Didier Judas,

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

França, 12 de Julho de 1989, sob o Nº 89 09383

ATOCHEM

"Processo para a preparação de copoliesteramidas
semialifáticas termotrópicas

A presente invenção diz respeito a copoliesteramidas semi-alifáticas termotrópicas constituídas por produtos provenientes de um diácido aromático ou um dos seus derivados, de um difenol ou um dos seus derivados, de um aminoácido e/ou de uma lactama e/ou de uma poliamida diácida com estruturas alifáticas ou dos seus derivados. A presente invenção refere-se igualmente a um processo para a sua preparação.

Estas copoliesteramidas possuem a característica de serem termotrópicas, isto é, são capazes de originar massas fundidas anisotrópicas que são fáceis de conformar por fiação ou moldação.

Como se indica na patente de invenção europeia EP-A 0010051, a demonstração da presença da anisotropia dos poliésteres pode fazer-se pelo método termo-óptico TDT, descrito na patente de invenção francesa FR-A 2 270 282.

Quando se observa o copolímero no estado fundido em sistemas ópticos equipados com polarizadores cruzados, produz-se uma transmissão de luz polarizada e a criação de uma intensa birrefringência enquanto a transmissão da luz e a birrefringência são nulas para os produtos isotrópicos.

Por este facto, as massas fundidas possuem uma orientação própria e um grau relativamente elevado de orientação que se encontram em artigos conformados tais como fios, películas, objectos moldados, que lhes conferem, já no estado bruto, propriedades melhoradas tais como módulo, tenacidade, que não se observam habitualmente nos produtos brutos isotrópicos. Em particular, esses objectos moldados possuem características interessantes numa direcção, comparáveis às de materiais plásticos reforçados com fibras de vidro.

As copoliesteramidas termotrópicas conhecidas por meio da patente de invenção europeia EP-A 0010051 e também por meio da patente de invenção europeia EP-A 0007715, das patentes de invenção norte-americanas US-A 4 330 457, 4 355 132 e 4 182 842 e da patente de invenção francesa FR-A 2 607 818 são todas constituídas por entidades totalmente aromáticas e/ou cíclicas.

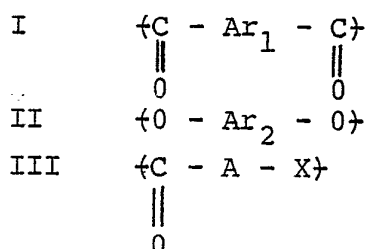
De uma maneira geral, os copolímeros termotrópicos, muito embora possuam excelentes propriedades mecânicas, têm, em contrapartida, temperaturas de fusão elevadas: da ordem dos 200 a 400°C e, mais geralmente, da ordem dos 270 a 370°C.

Estas temperaturas elevadas necessitam de equipamento de transformação adaptado e provocam um consumo de energia superior ao necessário para a transformação das resinas clássicas. Além disso, quando as temperaturas de fusão são elevadas, a obtenção de peças moldadas que possuam excelentes propriedades mecânicas torna-se delicada ou mesmo impossível.

O interesse da introdução nos copoliésteres de entidades com estrutura alifática provenientes de aminoácidos e/ou lactamas

e/ou de poliamida-diácidos consiste em poder obter produtos cuja temperatura de fusão, de acordo com a proporção das entidades com estrutura alifática presentes no copolímero, é baixada, geralmente da ordem de 10 a 50°C, em relação à dos copoliésteres totalmente aromáticos ou cíclicos, com a estrutura, com esta exceção, globalmente sensivelmente vizinha para propriedades igualmente sensivelmente vizinhas.

As copoliesteramidas de acordo com a presente invenção são constituídas pelas unidades repetidas seguintes



nas quais

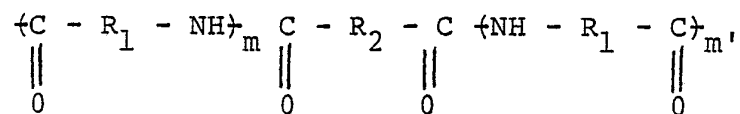
o símbolo Ar_1 representa um radical aromático e/ou ciclo-alifático, o símbolo Ar_2 representa um radical aromático e o símbolo X representa um grupo de fórmula NH ou C = O, com as seguintes condições:

se o símbolo X representa o grupo de fórmula NH, então o símbolo A representa uma cadeia alifática em C_nH_{2n} linear ou ramificada e o símbolo n representa um número compreendido entre 4 e 14,

e se o símbolo X representar o grupo de fórmula C = O, então a unidade de recorrência +C - A - X+ corresponde a um oli-

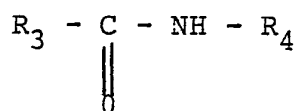


gômero de poliamida de alfa-ômega-diácido de fórmula geral



na qual

o símbolo R_1 representa uma cadeia alifática de fórmula geral $\text{C}_n \text{H}_{2n}$, linear ou ramificada, em que o símbolo n' representa um número compreendido entre 4 e 14 ou um grupo de fórmula de estrutura



na qual

os símbolos R_3 e R_4 , iguais ou diferentes, representam, cada um, uma cadeia alifática de fórmula geral $\text{C}_n \text{H}_{2n}$, linear ou ramificada, na qual o símbolo n representa um número compreendido entre 2 e 24, e

o símbolo R_2 representa um radical de diácido alifático, cicloalifático ou aromático, que pode comportar até vinte e quatro átomos de carbono,

e os símbolos m e m' , iguais ou diferentes, representam números compreendidos entre 0 e 50, sendo pelo menos um deles igual a 1.

Nas unidades de recorrência I e II, os radicais bivalentes Ar_1 e Ar_2 representam, cada um deles, um radical que possui um ou vários núcleos aromáticos que podem ser ligados ou unidos entre si quer por ligação covalente, quer por intermédio de um átomo de oxigênio ou de enxofre, quer ainda por intermédio de um radical alifá-

tico bivalente, linear ou ramificado saturado ou não saturado, que pode possuir no seio desta cadeia um ou mais átomos de oxigênio e/ou de enxofre.

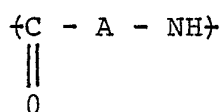
O radical bivalente Ar_1 , pode igualmente representar um radical cicloalifático.

Nestes núcleos, não se excluem eventuais ramificações tais como radicais monovalentes do tipo alquilo ou átomos de cloro ou de bromo ou ainda radicais monovalentes do tipo aromático, que podem igualmente comportar eventuais ramificações.

De maneira mais precisa, a unidade de recorrência I representa habitualmente uma entidade obtida a partir de pelo menos um diácido aromático ou cicloalifático ou a partir dos seus derivados.

No que diz respeito à unidade de recorrência II, esta representa habitualmente uma entidade obtida a partir de pelo menos um difenol ou dos seus derivados.

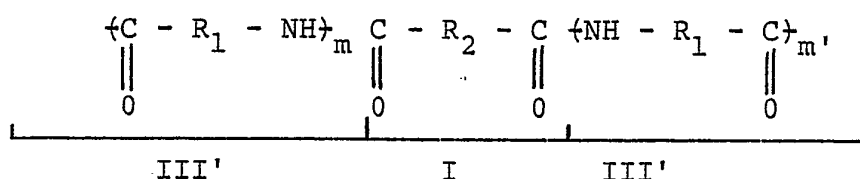
A unidade de recorrência III pode ser obtida a partir de um aminoácido alifático e/ou de uma lactama tal como corresponde à fórmula geral



na qual o símbolo A representa a cadeia alifática definida antes.

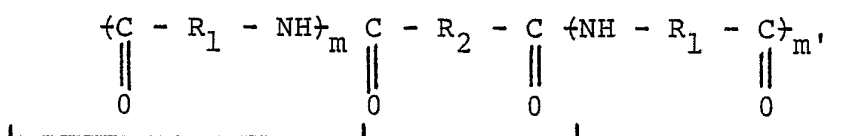
Esta unidade de recorrência III pode igualmente ser obtida a partir da reacção de um aminoácido alifático e/ou de uma lactama com um diácido.

No caso em que o diácido é alifático, tem-se uma entidade III completamente alifática. No caso em que o diácido é cicloalifático ou aromático, a entidade III encontra-se dividida de facto em duas unidades, III' que corresponde a III, ligadas a uma entidade I, de acordo com o esquema seguinte.



em que o símbolo R_1 representa a cadeia alifática definida antes e o símbolo R_2 representa o radical do diácido definido antes.

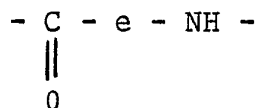
Esta unidade de recorrência III pode igualmente ser obtida por reacção de uma diamina alifática e de um diácido. No caso em que este diácido é alifático, tem-se uma entidade III totalmente alifática. No caso em que o diácido é cicloalifático ou aromático, a entidade III encontra-se de facto dividida em duas unidades, III' que corresponde a III, ligadas a uma entidade I de acordo com o seguinte esquema



em que o símbolo R_1 representa um agrupamento com a fórmula de estrutura $\text{R}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{NH} - \text{R}_4$,

em que os símbolos R_3 e R_4 são como se definiu antes e o símbolo R_2 representa o radical do diácido orgânico definido antes.

Por outro lado, nas copoliesteramidas semialifáticas de acordo com a presente invenção em que as funções



derivadas da amina ou da lactama são necessariamente ligadas por intermédio de um agrupamento alifático, é recomendado, a fim de se obterem as melhores propriedades dos polímeros termotrópicos, equilibrar de maneira conveniente as três entidades I, II e III, para isso, a relação entre massas de III e I + II + III deveria, de preferência, estar compreendida entre 1 e 50% e, melhor, entre 1 e 30%. Por outro lado, no caso em que X representa o agrupamento de fórmula NH, a relação entre as entidades II/I deveria estar compreendida, de preferência, entre 0,95 e 1,05. Neste caso, as massas moleculares respectivas de cada uma das três entidades I, II e III estão de preferência compreendidas entre 100 e 500, de maneira a constituir uma copoliesteramida de massa molecular compreendida, de preferência, entre 3.000 e 50.000.

Por outro lado, no caso em que o símbolo X representa o agrupamento de fórmula CD, a relação das entidades I + III/II deveria estar compreendida, de preferência, entre 0,95 e 1,05. Neste caso, as massas moleculares respectivas das duas entidades I e II estão compreendidas, de preferência, entre 100 e 500, e as massas moleculares das poliamidas dicarboxílicas representadas pela entidade III estão compreendidas, de preferência, entre 300 e 15.000 ou, ainda melhor, entre 600 e 5.000, de maneira a constituir uma copoliesteramida de massa molecular compreendida, de preferência, entre 3.000 e 50.000.

As unidades de recorrência I provêm, geralmente, de diácidos carboxílicos aromáticos e/ou cicloalifáticos ou dos seus derivados tais como os seus diésteres. Podem ser utilizadas quer sôzinhas quer em mistura.

Os diácidos aromáticos preferidos são o ácido tereftálico, o ácido isoftáltico, o éter 4,4'-dicarboxi-difenílico, o sulfureto de 4,4'-dicarboxidifenilo, o 4,4'-dicarboxi-bifenilo, o 4,4"-dicarboxi-para-terfenilo, o 2,6-dicarboxi-naftaleno, o 2,7-dicarboxi-naftaleno, o 1,5-dicarboxi-naftaleno, o 4,4'-dicarboxi-1,2-difenoxi-etano, o 4,4'-dicarboxi-1,4-difenoxi-butano, o 4,4'-dicarboxi-1,6-difenoxi-hexano, o 4,4'-dicarboxi-trans-estilbeno.

Entre os diácidos cicloalifáticos preferidos, pode citar-se o 1,4-dicarboxi-ciclo-hexano sob a forma cis e/ou trans.

As unidades de recorrência II são provenientes, geralmente, de um difenol ou dos seus derivados, tais como os diésteres. Podem ser utilizados sozinhos ou em mistura. Os difenóis preferidos são a hidroquinona, a cloro-hidroquinona, a bromo-hidroquinona, a metil-hidroquinona, a etil-hidroquinona, a fenil-hidroquinona, a resorcinol, o 4,4'-di-hidroxi-bifenilo, o éter 4,4'-di-hidroxi-difenílico, o sulfureto de 4,4'-di-hidroxi-difenilo, o 4,4'-di-hidroxi-trans-estilbeno, o 2,6-di-hidroxi-naftaleno, o 1,5-di-hidroxi-naftaleno, 2,7-di-hidroxi-naftaleno.

As unidades de recorrência III provêm, geralmente, de um oligômero de poliamida-diácido e/ou de um aminoácido e/ou de uma lactama. Os oligômeros de poliamida dicarboxílica que entram na preparação da unidade de recorrência III são em si próprios conhecidos. São obtidos de acordo com os métodos clássicos de preparação de tais poliamidas como, por exemplo, por policondensação

de uma lactama e/ou de um aminoácido ou de um diácido e de uma diamina.

Estas policondensações realizam-se eventualmente na presença de um diácido orgânico. Estes diácidos orgânicos fixam-se durante a policondensação como constituintes da cadeia macromolecular das poliamidas e actuam como agentes limitadores da cadeia, o que permite obter oligômeros de poliamida alfa-ômega-dicarboxílica. De acordo com a importância do excesso de diácido orgânico na policondensação, é possível regular o comprimento da cadeia macromolecular e, por consequência, o peso molecular médio da poliamida.

Os oligômeros de poliamida alfa-ômega-dicarboxílica possuem massas moleculares médias que podem variar entre limites afastados. Estas massas moleculares médias estão compreendidas, de preferência, entre 3.000 e 15.000 e, melhor ainda, entre 1.600 e 5.000.

Os diácidos carboxílicos utilizados na reacção de síntese dos oligômeros de poliamida-diácido da unidade de recorrência III para permitir obter um agrupamento carboxílico em cada uma das extremidades da cadeia de poliamida, que desempenham o papel de um agente limitador de cadeia, são, nomeadamente, os diácidos alcanodióicos, por exemplo, ácido succínico, adípico, subérico, azelaico, sebácico, undecanonodióico, dodecanodióico ou ainda diácidos cicloalifáticos ou aromáticos, tais como ácidos tereftálico, isoftálico ou ciclo-hexano-dicarboxílico.

As lactamas e os aminoácidos alifáticos utilizados possuem uma cadeia hidrocarbonada cujo número de átomos de carbono está compreendido, de preferência, entre quatro e catorze. São habitualmente

escolhidos entre butirolactama, caprolactama, enantolactama, decalactama, undecanolactama, dodecanolactama, ácido 6-amino-hexanóico, ácido 10-amino-decanóico, ácido 11-amino-undecanóico, ácido 12-aminododecanóico.

Entre os oligômeros de poliamida que resultam da policondensação de um diácido com uma diamina alifática podem citar-se os nylons 6-6, 6-9, 6-10 obtidos a partir de hexametilenodiamina e de ácido adípico, azelaico, sebácico e 1,12-dodecano-dióico ou ainda o nylon 9-6 obtido a partir da nonametilenodiamina e de ácido adípico.

Entre os oligômeros de poliamida que resultam da policondensação de um diácido ciclo-alifático ou aromático com uma diamina alifática, podem citar-se os produtos obtidos a partir de hexametilenodiamina ou de 1,12-dodeca-diamina.

Quando a unidade de recorrência III é proveniente de uma lactama ou de um aminoácido alifático, estes últimos podem corresponder aos citados antes.

As copoliesteramidas semialifáticas termotrópicas de acordo com a presente invenção podem ser obtidas por qualquer processo, por exemplo por policondensação da mistura dos compostos sob a forma de diácido aromático ou cicloalifático ou de um dos seus derivados e de um aminoácido e/ou de lactama. O aminoácido e a lactama podem ser substituídos por um oligômero de poliamida dicarboxílica eventualmente previamente preparado.

Os diferentes compostos podem ser introduzidos no meio reaccional por uma ordem qualquer, separadamente ou em conjunto. Se realmente eles podem ser introduzidos sob a forma de mistura, podem

igualmente ser introduzidos uns a seguir aos outros, parcialmente ou na totalidade, no decurso da reacção.

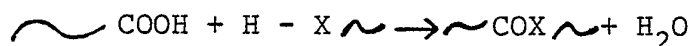
A reacção de condensação efectua-se geralmente sob atmosfera de gás inerte, a uma temperatura compreendida entre 100 e 450°C e, de preferência, entre 150 e 400°C, sob agitação, até à taxa de condensação escolhida habitualmente da ordem dos 80%. A temperatura de realização desta condensação fica compreendida, de maneira particular, entre 150 e 400°C, quando se utiliza anidrido acético e, em particular, está compreendida entre 250 e 400°C quando são utilizados directamente diésteres de difenol.

Os reagentes que não reagiram e os subprodutos formados, tal como um ácido ou um fenol ou água, podem ser eliminados sob vazio, ou pode descer até 5 Pa.

Os produtos de acordo com a presente invenção podem ser preparados por poli-esterificação e poli-amidificação directa entre pelo menos um diácido aromático ou cicloalifático de fórmula geral $\text{HOOC} - \text{Ar}_1 - \text{COOH}$, pelo menos um difenol de fórmula geral $\text{HO} - \text{Ar}_2 - \text{OH}$ e pelo menos um aminoácido de fórmula geral $\text{HOC} - \text{A} - \text{NH}_2$ e/ou

pelo menos uma lactama de fórmula geral $\text{C} \begin{array}{c} \text{||} \\ \text{O} \end{array} - \text{A} - \text{NH}$, e/ou pelo menos um poliamida-diácido de fórmula geral $\text{HOC} \begin{array}{c} \text{||} \\ \text{O} \end{array} - \text{A} - \text{C} \begin{array}{c} \text{||} \\ \text{O} \end{array} - \text{OH}$.

Esta reacção pode ser representada esquematicamente da seguinte maneira



(em que o símbolo X representa um átomo de oxigénio ou um grupo NH).

Neste caso, as poliesteramidas obtidas comportam grupos terminais COOH provenientes dos monômeros e/ou dos oligômeros, caso assim se pretenda, com funções carboxílicas e/ou agrupamentos terminais OH e NH₂ provenientes dos monômeros com a função hidroxilada e aminada, entendendo-se que a lactama pode originar igualmente, depois da abertura do núcleo, polímeros cujos grupos terminais podem ser COOH e/ou NH₂.

Podem ainda ser preparadas por reacção de poli-esterificação de de poli-amidificação entre pelo menos um diácido aromático ou cicloalifático de fórmula geral HOOC - Ar₁ - COOH, e

pelo menos um difenol de fórmula geral HO - Ar₂ - OH e

pelo menos um aminoácido de fórmula geral HO - C(=O) - A - NH₂

e/ou pelo menos uma lactama de fórmula geral C(=O) - A - NH,

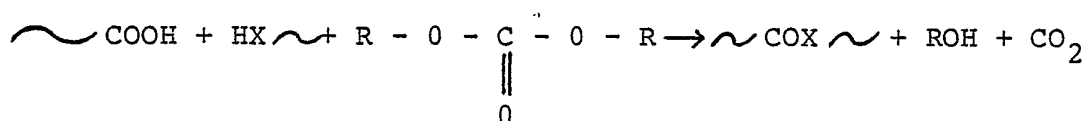
e/ou pelo menos um poliamida-diácido de fórmula geral HO-C(=O)-A-C(=O)-OH

na presença de um carbonato de diarilo tal como o carbonato de difenilo de fórmula geral R - O - C(=O) - O - R

Neste caso, as copoliesteramidas obtidas comportam grupos terminais de fórmula geral COOR, provenientes dos monômeros e/ou dos oligômeros com função carboxílica depois da reacção com o carbonato de diarilo, isto é, o símbolo R representa um radical monovalente aromático, e grupos terminais OH e NH₂ provenientes dos monômeros com função hidroxilo e amina.

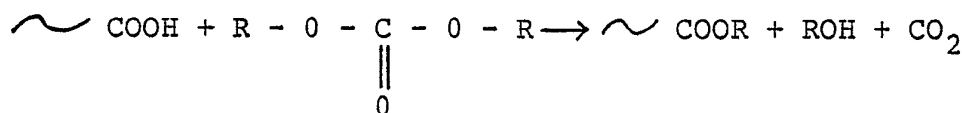
De acordo com este processo de preparação, a lactama pode originar, depois da abertura do núcleo, a formação de polímeros cujas funções terminais podem ser COOR e/ou NH₂, sendo o símbolo R proveniente de carbonato de diarilo.

A reacção global pode ser representada pelo seguinte esquema reaccional



em que o símbolo X representa um átomo de oxigénio ou um grupo de fórmula NH e o símbolo R representa um radical aromático monovalente.

Neste tipo de processo, o carbonato de diarilo pode reagir, numa primeira fase, com todos os monómeros e oligómeros, caso assim se pretenda, que possuem funções carboxílicas



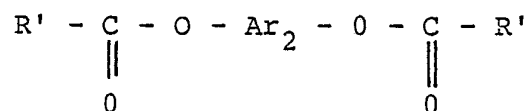
efectuando-se a reacção de esterificação e de amidificação apenas numa segunda fase



O carbonato de diarilo pode igualmente ser incorporado na mistura de monómeros e de oligómeros, caso assim se pretenda. As duas reacções descritas antes têm então igualmente lugar sucessivamente sem terem de adicionar-se os comonómeros com funções terminais OH e NH₂ no fim da operação de esterificação por intermédio do carbonato de diarilo dos monómeros com função terminal ácida.

Podem ainda preparar-se por reacção de poli-esterificação

e poli-amidificação entre pelo menos um diácido aromático ou cicloalifático de fórmula geral $\text{HOOC} - \text{Ar}_1 - \text{COOH}$, ou pelo menos um diéster de difenol de fórmula geral



e pelo menos um aminoácido de fórmula geral $\text{HOC} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{A}}} - \text{NH}_2$

e/ou pelo menos uma lactama de fórmula geral $\text{C}' - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{A}}} - \text{NH}$,

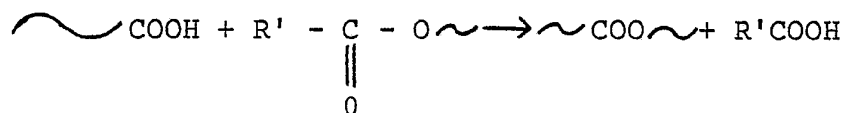
e/ou pelo menos um poliamida-diácido de fórmula geral $\text{HOOC} - \text{A} - \text{COOH}$

Os diésteres de difenóis podem obter-se por reacção com um ácido alcanóico com dois a seis átomos de carbono, ou por reacção com um cloreto derivado desse ácido alcanóico e ainda por reacção com um anidrido do tipo alcano, como por exemplo o anidrido acético. Nestas condições, o símbolo R' representa um radical monovalente do tipo alcano de fórmula geral $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$, em que o símbolo n representa um número de 2 a 6.

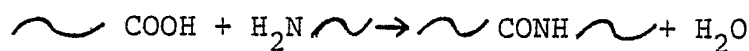
Esta modificação das funções fenólicas pode igualmente realizar-se nas extremidades NH_2 do aminoácido presente, caso assim se pretenda, na mistura inicial de monómeros.

De acordo com este processo, as reacções de policondensação podem permitir a realização simultânea, independentemente uma das outras, das seguintes reacções

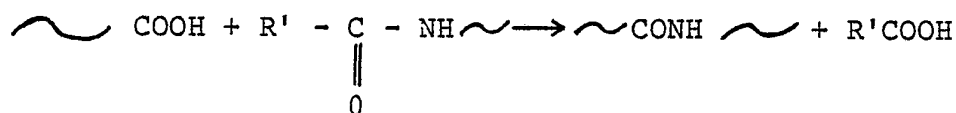
- funções ácidas e ésteres de difenóis



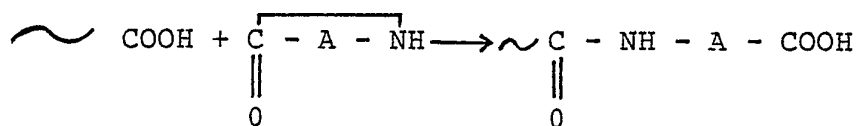
- funções ácidas e aminas



- funções ácidas e aminas aciladas

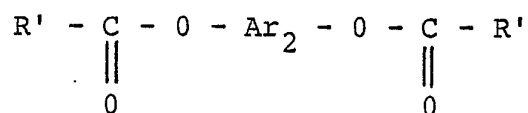


- funções ácidas e uma lactama

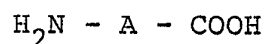


Em resumo, este processo consiste em fazer-se reagir pelo menos um diácido aromático ou cicloalifático de fórmula geral $\text{HOOC} - \text{Ar}_1 - \text{COOH}$

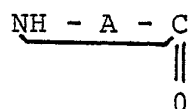
com pelo menos um diéster de difenol de fórmula geral



e pelo menos um aminoácido alifático de fórmula geral



e/ou pelo menos uma lactama alifática de fórmula geral



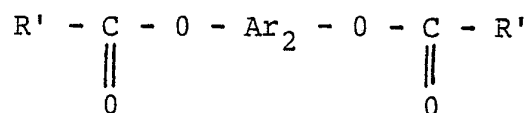
e/ou pelo menos um poliamida-diácido de fórmula geral



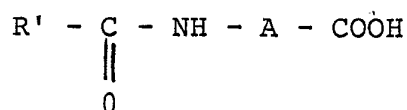
ou então ainda fazer-se reagir pelo menos um diácido aromático ou

cicloalifático de fórmula geral $\text{HOOC} - \text{Ar}_1 - \text{COOH}$

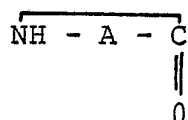
com pelo menos um diéster de difenol de fórmula geral



e pelo menos um aminoácido acilado de fórmula geral



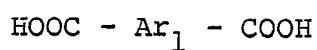
e/ou pelo menos uma lactama alifática de fórmula geral



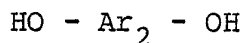
e/ou pelo menos um poliamida-diácido de fórmula geral



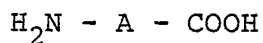
ou ainda fazer-se reagir pelo menos um diácido aromático ou cicloalifático de fórmula geral



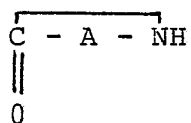
com pelo menos um difenol de fórmula geral



e pelo menos um aminoácido alifático de fórmula geral



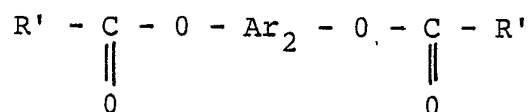
e/ou pelo menos uma lactama alifática de fórmula geral



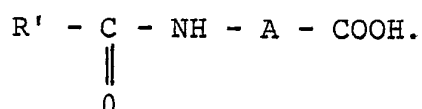
e/ou pelo menos um poliamida-diácido de fórmula geral



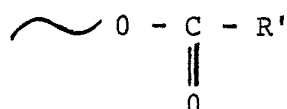
na presença de um composto alifático capaz de reagir com as extremidades fenólicas de amins dos diferentes monômeros para originar pelo menos um diéster de difenol de fórmula geral



e pelo menos um aminoácido acilado de fórmula geral



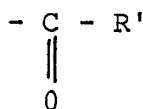
Tendo em conta os diferentes monômeros e a natureza dos seus grupos reactivos, as copoliesteramidas obtidas de acordo com este processo possuem agrupamentos terminais COOH provenientes dos monômeros e/ou do oligômero diácido e/ou dos agrupamentos terminais de fórmula geral



eles próprios provenientes do diéster de difenol e/ou de fórmula geral



provenientes do aminoácido e/ou da lactama, o símbolo Y representa ou um átomo de hidrogênio ou um grupo de fórmula geral



em que o símbolo R' é definido como o resíduo proveniente do ácido alcanóico ou do seu cloreto ou de um anidrido.

Nos diferentes processos de poli-esterificação, a reação pode realizar-se de uma maneira já conhecida na presença de catalisadores. Estes catalisadores, podem ser escolhidos entre óxidos de dialquil-estanho como dibutil-estanho, óxidos de diaril-estanho, dióxido de titânio, trióxido de antimônio, alcoolatos de titânio ou de zircônio, sais de metais alcalinos e de metais alcalino-terrosos de ácidos carboxílicos como acetato de zinco ou acetato de sódio, os catalisadores ácidos gasosos, como ácidos de Lewis, em particular BF_3 ou halogenetos de hidrogênio, em particular HCl .

A quantidade de catalisador utilizada é da ordem de 0,001 a 2% em peso em relação à carga total de monômeros e, melhor ainda, da ordem de 0,01 a 0,5% em peso.

Os Exemplos seguintes ilustram a presente invenção sem todavia a limitarem.

O ponto de fusão de cada policondensado foi determinado por análise térmica diferencial.

A viscosidade inerente de cada policondensado foi medida numa mistura de paraclorofenol-metacresol a 50/50 em volume, a 45°C , com 0,1 grama de produto por 100 gramas de dissolvente; é expressa em dl g^{-1} .

O patamar de anisotropia foi determinado de acordo com o exame de uma amostra de cada policondensado com o auxílio de um microscópio equipado com uma platina de aquecimento TMS 90 de LINKAMR entre lâminas de vidro, com uma velocidade de subida da temperatura

da ordem de 5 a 20°C por minuto.

A resistência à tracção e o módulo à tracção são expressos em Mpa e o alongamento à ruptura em percentagem, de acordo com a norma ISO R 527.

A resistência à flexão e o módulo são expressos em Mpa, de acordo com a norma ISO 178.

EXEMPLOS

Exemplo 1 (Comparativo)

Em um reactor de vidro de policondensação de 250 centímetros cúbicos de capacidade, agitado, munido de um dispositivo que permite a introdução de gás inerte no meio reaccional, equipado com uma coluna de destilação, que se prolonga por um refrigerante e uma proveta graduada destinada a recuperar os efluentes formados, durante a reacção, introduzem-se os seguintes reagentes:

- a) ácido tereftálico (T) : 8,31 gramas (0,05 mole),
- b) éter 4,4'-dicarboxi-difenílico (4,4'-DCDPE) : 45,21 gramas (0,175 mole),
- c) diacetato de metil-hidroquinona (MeHQ di Ac) : 46,85 gramas (0,225 mole).

Nestas condições, a relação molar $c/a + b$ é igual a 1; a representa 22,22% em moles da mistura de diácidos $a + b$, o que corresponde a uma relação $b/a = 7/2$.

Purga-se o reactor com azoto e este é depois mergulhado,

sob passagem de uma corrente de azoto, num banho metálico de temperatura regulada para 265°C . Decorridos alguns minutos, destila a primeira gota de ácido acético (t_0 da reacção). Após quarenta minutos a esta temperatura, a quantidade de efluentes recolhidos, 15 ml, corresponde a 58,2% da quantidade de ácido acético teórica.

Prossegue-se em seguida a reacção durante setenta minutos a 265°C . Em seguida, faz-se subir progressivamente a temperatura do banho metálico durante dez minutos até 285°C , temperatura à qual se continua a reacção durante quinze minutos. Ao fim deste tempo, recuperaram-se 84,4% em peso de ácido acético teórico, ou seja 22,8 gramas.

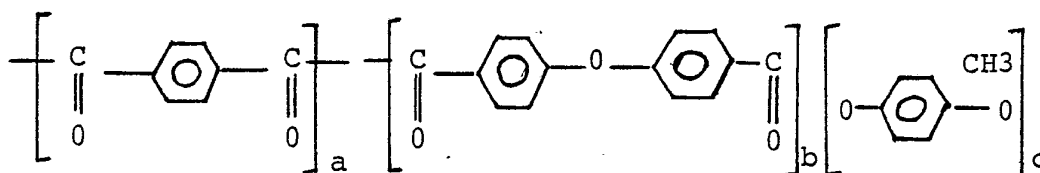
Diminui-se então progressivamente a pressão no interior do reactor de $1008 \cdot 10^2$ Pa para 27 Pa. Durante o mesmo intervalo de tempo, faz-se subir a temperatura do banho metálico para 330°C durante setenta minutos. Durante este período, reduz-se a velocidade de agitação à medida que se verifica o aumento da viscosidade. Após duzentos minutos de reacção, cento e trinta dos quais sob atmosfera inerte e setenta sob pressão reduzida, recuperaram-se no total 25,4 ml de ácido acético, ou seja 98,6% da teoria.

O polímero obtido é fibroso e esbranquiçado. Possui uma viscosidade inerente de $1,01 \text{ dl g}^{-1}$. A sua temperatura de fusão é de 309°C . Este polímero é anisotrópico a partir da temperatura de fusão até mais de 360°C .

Depois de ter sido granulado, seco sob vazio a 80°C durante seis horas e moldado numa prensa Mining MCP 25 SA de maneira a obterem-se provetas normalizadas, os ensaios de tracção e de flexão realizados com estes polímeros originaram os seguintes valores:

- resistência à tracção : 133 MPa,
- módulo à tracção : 4660 MPa,
- alongamento à ruptura : 8,5%,
- resistência à flexão : 143,5 MPa,
- módulo de flexão : 4150 MPa,

Este copoliéster compreende as seguintes entidades:



em que $a = 0,111$; $b = 0,389$ e $c = 0,50$

Exemplos 2 a 5 (Comparativos)

Estes Exemplos referem-se à preparação de copoliésteres termotrópicos obtidos a partir de

- ácido tereftálico (T),
- éter 4,4'-dicarboxi-difenílico (4,4'-DCDPE) e
- diacetato de metil-hidroquinona (MeHQ di Ac).

As condições de realização da síntese são idênticas às do Exemplo 1; estão resumidas no Quadro 1.

O Quadro 2 reúne as principais características destes copoliésteres, cujas estruturas são pormenorizadas no Quadro 3.

Exemplos 6 a 8 (Comparativos)

Estes Exemplos ilustram a síntese e as características de copoliesteramidas completamente aromáticas, obtidas a partir de:

- ácido tereftálico (T),

- éter 4,4'-dicarboxi-difenílico (4,4'-DCDPE),
- diacetato de metil-hidroquinona (MeHQ di Ac) e
- ácido para-acetamido-benzóico (PAB).

As condições de realização da síntese são idênticas às do Exemplo 1. Estão resumidas no Quadro 4. As principais características das copoliesteramidas obtidas, quando a qualidade das barras e provetas moldadas permitiu determinar as suas propriedades, estão indicadas no Quadro 5. Estes produtos correspondem às fórmulas indicadas no Quadro 6.

Exemplos 9 a 17

Estes Exemplos ilustram a síntese e as características de copoliesteramidas obtidas a partir de aminoácidos e/ou de lactamas com estrutura alifática. Estes compostos foram preparados a partir de:

- ácido tereftálico (T),
- éter 4,4'-dicarboxi-difenílico (4,4' DCDPE),
- ácido isoftálico (I),
- diacetato de metil-hidroquinona (MeHQ di Ac),
- diacetato de hidroquinona (HQ di Ac),
- ácido 11-amino-undecanóico (A 11) e
- dodecalactama (L 12).

As condições de realização da síntese são idênticas do Exemplo 1. Estão resumidas no Quadro 7. As principais características dos produtos obtidos estão resumidas no Quadro 8. As suas fórmulas estão indicadas no Quadro 9.

Exemplos 18 a 20

Estes Exemplos ilustram a síntese e as características das copoliesteramidas obtidas a partir de um poliamida-diácido.

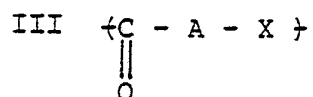
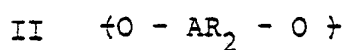
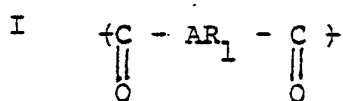
Prepararam-se a partir de:

- ácido tereftálico (T),
- éter 4,4'-dicarboxi-difenílico (4,4' DCDPE),
- diacetato de metil-hidroquinona (MeHQ di Ac) e
- poliamida-12-diácido (PA 12. T), que resulta da policondensação de dodecalactama na presença de ácido tereftálico com um peso molecular médio igual a 640.

As condições de realização da síntese são idênticas às do Exemplo 1; estão resumidas no Quadro 10. As principais características destes produtos são, indicadas no Quadro 11. Correspondem às fórmulas pormenorizadas do Quadro 12.

REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para a preparação de uma copoliesteramida semi-alifática termotrópica constituída por unidades repetidas de fórmulas gerais



nas quais

o símbolo Ar_1 representa um radical aromático e/ou cicloalifático,

o símbolo Ar_2 representa um radical aromático e

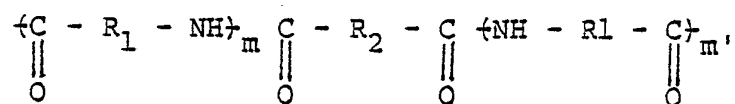
o símbolo X representa um grupo NH ou C=O,

de tal maneira que, se o símbolo X representar um grupo NH, o símbolo A representa uma cadeia alifática de fórmula geral C_nH_{2n} linear ou ramificada e o símbolo n representa um número compreendido entre 4 e 14 e

se o símbolo X representar um grupo C=O, a unidade repetida de fórmula geral

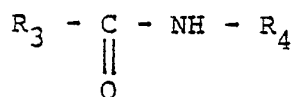
$$\begin{array}{c} \text{C} - A - X \\ || \\ O \end{array}$$

corresponde a um oligômero de poliamida de um alfa-ômega-diácido de fórmula geral



na qual

o símbolo R_1 representa uma cadeia alifática de fórmula geral $C_{n'}H_{2n'}$, linear ou ramificada, em que o símbolo n' representa um número compreendido entre 4 e 14, ou um agrupamento de fórmula de estrutura



na qual

os símbolos R_3 e R_4 , iguais ou diferentes, representam, cada um, uma cadeia alifática de fórmula geral C_nH_{2n} , linear ou ramificada, representando o símbolo n um número compreendido entre 2 e 24, e o símbolo R_2 representa um radical de um diácido ali

fático, cicloalifático ou aromático com até 24 átomos de carbono e os símbolos m e m' representam números iguais ou diferentes compreendidos entre 0 e 50, dos quais pelo menos um é igual a 1,

caracterizado pelo facto de se condensar a uma temperatura compreendida entre 100 e 450°C um diácido aromático ou cicloalifático ou um dos seus derivados, um difenol ou um dos seus derivados e um aminoácido alifático e/ou lactama.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a unidade repetida de fórmula geral I ser uma entidade obtida a partir de um diácido aromático ou cicloalifático ou ainda dos seus derivados.

3.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo facto de a unidade repetida de fórmula geral II ser uma entidade obtida a partir de um difenol ou ainda dos seus derivados.

4.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de a unidade repetida de fórmula geral III ser obtida a partir de um oligómero de poliamida diácido e/ou de um aminoácido alifático e/ou de uma lactama.

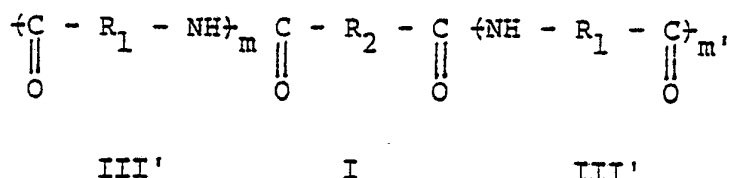
5.- Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado, pelo facto de a unidade repetida de fórmula geral III ser obtida por reacção de uma diamina alifática com um diácido orgânico.

6.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de a unidade repetida de fórmula geral III ser obtida por reacção de uma diamina alifática com um diácido cicloalifático ou aromático.

7.- Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo facto de a unidade repetida de fórmula geral III ser obtida por reacção entre um aminoácido alifático e/ou de uma lactama com um diácido orgânico.

8.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de a unidade repetida de fórmula geral III ser obtida por reacção de um aminoácido alifático e/ou de uma lactama com um diácido cicloalifático ou aromático.

9.- Processo de acordo com as reivindicações 6 ou 8, caracterizado pelo facto de a unidade repetida de fórmula geral III estar dividida em uma ou duas entidades de fórmula geral III' que correspondem à entidade de fórmula geral III ligadas a uma entidade de fórmula geral I de acordo com o esquema



10.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo facto de a proporção em massa entre as entidades

$$\frac{\text{III}}{\text{I} + \text{II} + \text{III}}$$

estar compreendida entre 1 e 50% e de preferência entre 1 e 30%.

11.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo facto de, quando na entidade de fórmula geral III o símbolo X representa um grupo NH, a proporção molar entre as entidades

$$\frac{\text{II}}{\text{I}'}$$

estar compreendida entre 0,95 e 1,05
e quando o símbolo X representa um grupo C=O, a proporção molar entre as entidades

$$\frac{\text{I} + \text{III}}{\text{II}}$$

estar compreendida entre 0,95 e 1,05.

12.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações

ções 1 a 11, caracterizado pelo facto de as massas moleculares respectivas das três entidades estarem compreendidas:

entre 100 e 500 para a entidade de fórmula geral I

entre 100 e 500 para a entidade de fórmula geral II

entre 100 e 500 para a entidade de fórmula geral III

se o símbolo X representar o grupo NH e

entre 300 e 15 000 ou melhor entre 600 e 5 000 se o

símbolo X representar um grupo CO.

13.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo facto de a massa molecular estar compreendida entre 3 000 e 50 000.

14.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se substituir o aminoácido ou a lactama por um oligómero de poliamida alfa-ômega-dicarbocíclica.

15.- Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo facto de se obter o oligómero de poliamida por policondensação prévia de uma lactama e/ou de um aminoácido alifático e/ou de uma diamina alifática com um diácido alifático, cicloalifático ou aromático.

16.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindica-

ções 1, 14 e 15, caracterizado pelo facto de consistir numa poliesterificação e poliamidificação directa entre pelo menos um diácido aromático ou cicloalifático, pelo menos um difenol e pelo menos um aminoácido alifático e/ou pelo menos uma lactama e/ou pelo menos uma poliamida diácida.

17.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1, 14 e 15, caracterizado pelo facto de consistir numa poliesterificação e poliamidificação entre pelo menos um diácido aromático ou cicloalifático, pelo menos um difenol e pelo menos um aminoácido e/ou pelo menos uma lactama e/ou pelo menos uma poliamidadiácido na presença de um carbonato de diarilo.

18.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1, 14 e 15, caracterizado pelo facto de consistir numa poliesterificação e poliamidificação entre pelo menos um diácido aromático ou cicloalifático, pelo menos um diéster de difenol e pelo menos um aminoácido e/ou pelo menos uma lactama e/ou pelo menos uma poliamidadiácido,

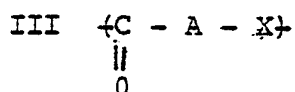
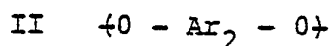
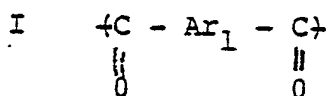
Lisboa, 11 de Julho de 1990
O Agente Oficial da Propriedade Industrial



R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COPOLIESTERAMIDAS SEMIALIFÁTICAS TERMOTRÓPICAS"

Descrevem-se copoliesteramidas semialifáticas termotrópicas constituídas pelas unidades repetidas de fórmulas gerais



nas quais

o símbolo Ar_1 representa um radical aromático e/ou cicloalifático

o símbolo Ar_2 representa um radical aromático,

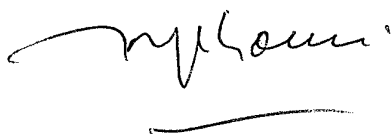
o símbolo X representa um dos grupos NH ou CO e

o símbolo A representa uma cadeia alifática.

Elas são obtidas por condensação de um diácido aromático ou cicloalifático, um difenol aromático e um aminoácido alifático e/ou uma lactama e/ou uma poliamida de um diácido alifático.

Os produtos assim obtidos são capazes de proporcionar massas fundidas anisotrópicas que são fáceis de conformar por fiação ou modelação.

Lisboa, 11 de Julho de 1990
O Agente Oficial da Propriedade Industrial

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'M. L. Sousa', is written over a horizontal line.