



**Assinado
Digitalmente**

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 1010218-3

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 1010218-3

(22) Data do Depósito: 24/06/2010

(43) Data da Publicação Nacional: 15/03/2016

(51) Classificação Internacional: C08G 69/42; C08L 77/00; C08L 101/00.

(30) Prioridade Unionista: FR 0954568 de 03/07/2009.

(54) Título: POLIAMIDA FUNCIONALIZADA COM SULFONATO, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DA POLIAMIDA FUNCIONALIZADA, COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO TERMOPLÁSTICO E ARTIGO

(73) Titular: PERFORMANCE POLYAMIDES, SAS, Pessoa Jurídica. Endereço: 25 RUE DE CLICHY - 75009 PARIS, FRANÇA(FR), Francesa

(72) Inventor: FRANCK TOURAUD; STÉPHANE JEOL.

(87) Publicação PCT: WO 2011/000764 de 06/01/2011

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 13/10/2020, observadas as condições legais

Expedida em: 13/10/2020

Assinado digitalmente por:

Adriana Briggs de Aguiar

Diretora Substituta de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

“POLIAMIDA FUNCIONALIZADA COM SULFONATO, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DA POLIAMIDA FUNCIONALIZADA, COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO TERMOPLÁSTICO E ARTIGO”

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção se refere a uma poliamida funcionalizada por um composto contendo um grupo sulfonato, bem como a um processo de preparação da dita poliamida e dos artigos obtidos a partir da poliamida funcionalizada.

[002] Em particular, a presente invenção se refere a uma poliamida funcionalizada obtida a partir de um composto aromático sulfonato monofuncional.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[003] Os polímeros termoplásticos são matérias-primas suscetíveis de serem transformadas por moldagem, moldagem por injeção, moldagem por injeção-sopro, extrusão, moldagem por extrusão-sopro, fiação ou produção de filme, em particular em múltiplos artigos, tais como peças (por exemplo, para automóveis, para eletrônicos) sopradas, extrudadas, ou moldadas, fios, fibras, filmes, etc.

[004] Existem pelo menos duas exigências principais em todos esses setores de transformação de polímeros termoplásticos.

[005] A primeira dessas exigências é que os polímeros termoplásticos utilizados devem se caracterizar, no estado fundido, por uma viscosidade ou um comportamento reológico compatível com os processos de moldagem mencionados acima. Esses polímeros termoplásticos devem ser suficientemente fluidos quando estiverem em fusão, para poderem ser transportados e manipulados de forma fácil e rápida em algumas máquinas de moldagem como, em particular, as prensas de injeção. É sabido pelo estado da técnica que uma diminuição da viscosidade no estado fundido dos polímeros

termoplásticos pode ser obtida através da diminuição de sua massa molar. Isto tem por efeito facilitar sua mistura com agentes diversos e/ou sua utilização.

[006] A outra exigência que pesa sobre as composições de polímeros termoplásticos está ligada às qualidades mecânicas que eles devem apresentar depois de terem sido fundidos, modelados e endurecidos por resfriamento. Essas qualidades mecânicas são, em particular, as propriedades termomecânicas. É sabido pelo estado da técnica que uma redução da massa molar de um polímero termoplástico é acompanhada de uma diminuição das propriedades termomecânicas e mecânicas.

[007] Entre os polímeros termoplásticos, as poliamidas são polímeros que apresentam um interesse industrial e comercial elevado, em particular as poliamidas alifáticas. Essas poliamidas alifáticas são facilmente sintetizáveis e transformáveis em via fundida. Contudo, persiste ainda a necessidade de melhorar as propriedades mecânicas, em particular as propriedades termomecânicas, conservando simultaneamente certa facilidade de utilização pelas técnicas de transformação habituais citadas anteriormente.

[008] Diferentes fatores são empregados para modular as propriedades dessas poliamidas, como a composição, a estrutura, a adição de aditivos, etc. O técnico no assunto tenta obter diferentes combinações de propriedades, combinando simultaneamente uma boa processabilidade (fluidez), enquanto conserva propriedades aplicativas satisfatórias, como por exemplo, desempenho mecânico, estabilidade dimensional, uma baixa absorção de água, efeito de barreira aos gases e à gasolina, etc.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

[009] De modo surpreendente, a Depositante desenvolveu uma poliamida funcionalizada por um composto sulfonato monofuncional que apresenta essa combinação de propriedades. Em particular, foi observado que é possível reduzir a massa molecular de uma poliamida pela adição de um

composto sulfonato monofuncional e, assim, aumentar sua viscosidade em fusão, sem reduzir, e até mesmo pelo contrário, aumentando as propriedades termomecânicas e mecânicas.

[010] Assim, a presente invenção propõe, em um primeiro objeto, uma poliamida funcionalizada por um composto contendo um grupo sulfonato e que é quimicamente ligado à cadeia polimérica, em que a poliamida compreende pelo menos uma unidade contendo um grupo sulfonato, de fórmula (I) indicada a seguir:



em que:

- XO_3S representa SO_3H ou SO_3M , onde M é um grupo que substitui o próton do grupo SO_3H para formar um grupo salificado inativo;
- -L-Z- é um radical derivado da condensação de duas funções reativas F_1 e F_2 , em que:
 - F_1 é o precursor do radical -L- e F_2 é o precursor do radical -Z- ;
 - A é uma ligação covalente ou um radical hidrocarboneto alifático que pode compreender heteroátomos e que compreende de 1 a 20 átomos de carbono;
 - Y é um radical hidrocarboneto que compreende pelo menos 2 átomos de carbono, linear ou cíclico, aromático ou alifático e que pode compreender heteroátomos;

sendo que as ditas unidades estão presentes em uma proporção pelo menos igual a 3% molar, preferencialmente pelo menos igual a 5% molar, em relação ao número total de mols de unidades que constituem a cadeia polimérica.

[011] De acordo com um segundo objeto, a presente invenção propõe um processo de preparação da poliamida funcionalizada acima, pela

introdução de um composto monofuncional contendo um grupo sulfonato no meio reacional em estado fundido.

[012] Finalmente, de acordo com um terceiro objeto, a presente invenção propõe uma composição que compreende essa poliamida funcionalizada e um artigo obtido por moldagem da poliamida funcionalizada acima.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[013] A presente invenção trata primeiramente de uma poliamida funcionalizada por um composto contendo um grupo sulfonato quimicamente ligado à cadeia polimérica.

[014] Por “quimicamente ligada”, entende-se ligada por uma ligação covalente.

[015] A poliamida funcionalizada da presente invenção compreende pelo menos uma unidade contendo um grupo sulfonato, de fórmula (I) indicada a seguir:



em que:

- XO_3S representa SO_3H ou SO_3M , onde M é um grupo que substitui o próton do grupo SO_3H para formar um grupo salificado inativo;
- -L-Z- é um radical derivado da condensação de duas funções reativas F_1 e F_2 , em que:
 - F_1 é o precursor do radical -L- e F_2 é o precursor do radical -Z- ;
- A é uma ligação covalente ou um radical hidrocarboneto alifático que pode compreender heteroátomos e que compreende de 1 a 20 átomos de carbono; e
- Y é um radical hidrocarboneto que compreende pelo menos 2 átomos de carbono, linear ou cíclico, aromático ou alifático e que pode

compreender heteroátomos.

[016] Esses grupos sulfonatos são capazes de interagir por ligações não covalentes, mas de energia elevada (ligações H e/ou iônicas e/ou complexação metálica, em particular) com um ou mais elementos da poliamida tais como funções amina e ácida, residuais em extremidades de cadeias, funções amida centrais, outros grupos sulfonatos ou ainda com outros elementos presentes na poliamida (heteroátomos como, por exemplo, funções hidroxila, éter, amina secundária ou terciária, etc.). Esses grupos sulfonatos permitem que essas interações aumentem as propriedades mecânicas e, em particular, as propriedades termomecânicas da poliamida.

[017] F_1 é vantajosamente uma função ácida ou uma função amina ou seus derivados. Em particular, por “função ácida” entende-se como uma função de ácido carboxílico ou derivados, tais como ácido clorídrico, anidrido de ácido, amida ou éster.

[018] F_2 é vantajosamente uma função reativa para com uma função ácida, amina ou derivada. F_2 é de preferência selecionada entre -Hal (Hal significa halogênio), -COHal, -COOR, -anidrido, -CONRR', -CO-R, -NRR', -N=C=O, -OR, -NR-CO-NR'R", -O-CO-OR, -O-CO-NRR', -NR-CO-OR', -SR, R, R' e R", idênticos ou diferentes, sendo um átomo de hidrogênio ou um radical alquila, linear ou ramificado, que compreende de 1 a 18 átomos de carbono.

[019] Vantajosamente o radical Y é um radical aromático.

[020] De acordo com um modo de realização particular da presente invenção, -Z- é um grupo selecionado entre -NR-, -O- e -CO-, =C-R-, -CO-O-R, -CO-NH-R, onde R é o hidrogênio ou um radical alquila com 1 a 18 átomos de carbono, de preferência entre 1 e 4 átomos de carbono.

[021] Por grupo salificado “inativo”, entende-se um grupo salificado que não reage com funções amina ou funções ácidas, em particular com as funções amina e ácida dos monômeros que dão origem à poliamida da

presente invenção.

[022] Em particular, M pode ser selecionado entre os metais alcalinos (entre os quais, em particular, Li, Na, K, Cs), os metais alcalino-terrosos (entre os quais, em particular Ca, Mg, Ba), os metais de transição (entre os quais, em particular, Ti, Zr, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag), os metais pobres (entre os quais, em particular, Al, Pb, Sn, Ga), os metaloides (entre os quais, em particular, Sb, Ge, Si), as terra raras, qualquer outro tipo de cátion como o amônio NH_4^+ , etc.

[023] M é vantajosamente um metal alcalino de preferência o sódio ou o lítio, um metal alcalino-terrosos de preferência o cálcio ou o magnésio, ou um metal selecionado entre o cobre, o zinco ou o alumínio.

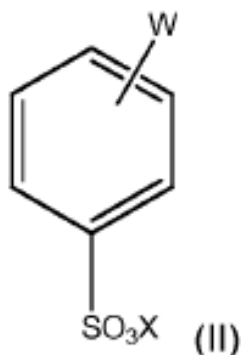
[024] De acordo com um modo de realização particular da presente invenção, -L-Z- é -NH-CO- ou -CO-NH-.

[025] Vantajosamente a unidade -L-Z-A-Y-SO₃X é uma unidade monossulfonato aromática.

[026] Por “unidade sulfonato aromática”, entende-se uma unidade que compreende um grupo sulfonato aromático.

[027] Por “grupo sulfonato aromático”, entende-se uma função sulfonato ligada a um átomo de carbono que faz parte de um anel aromático.

[028] De acordo com um modo de realização particular da presente invenção, a poliamida funcionalizada é obtida através do uso de um composto aromático monofuncional de fórmula (II) indicada a seguir:



em que:

- XO_3S representa SO_3H ou SO_3M , onde M é um grupo que substitui o próton do grupo SO_3H para formar um grupo salificado inativo; e
- $-\text{W}$ é $-\text{A}-\text{F}_2$, onde A é conforme definido acima, em que F_2 é uma função reativa com uma função ácida, amina ou derivada, de preferência F_2 é selecionada entre $-\text{Hal}$ (Hal significa halogênio), $-\text{COHal}$, $-\text{COOR}$, $-\text{anidrido}$, $-\text{CONRR}'$, $-\text{CO}-\text{R}$, $-\text{NRR}'$, $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $-\text{OR}$, $-\text{NR}-\text{CO}-\text{NR}'\text{R}''$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{OR}$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{NRR}'$, $-\text{NR}-\text{CO}-\text{OR}'$, $-\text{SR}$, R, R' e R'', idênticos ou diferentes, sendo um átomo de hidrogênio ou um radical alquila, linear ou ramificado, que compreende de 1 a 18 átomos de carbono.

[029] Como exemplos de composto aromático monofuncional sulfonato, podem ser citados o sulfonato de sódio-4-carboxibenzeno, o sulfonato de sódio-3-carboxibenzeno, o sulfonato de sódio-2-carboxibenzeno, o sulfonato de lítio-3-carboxibenzeno, o sulfonato de potássio-3-carboxibenzeno, o sulfonato de sódio-3-carbometoxibenzeno, o sulfonato de potássio-2-carbopropoxibenzeno, o sulfonato de sódio-2-carbometoxietilbenzeno, o sulfonato de potássio-3-aminometilbenzeno, o sulfonato de sódio-2-aminoetilbenzeno e o sulfonato de potássio-3-aminopropilbenzeno.

[030] Vantajosamente o composto aromático monofuncional é o sulfonato de sódio-3-carboxibenzeno.

[031] Quando $-\text{F}_2$ for $-\text{CHO}$, o composto aromático monofuncional pode, por exemplo, ser um sal de metal alcalino (em particular Li) do ácido 2-formil-benzeno-1-sulfônico.

[032] As poliamidas termoplásticas são obtidas por reação entre dois monômeros diferentes, ou então por policondensação de um único monômero. A presente invenção aplica-se, de um lado, às poliamidas provenientes de dois monômeros diferentes, entre os quais a poliamida mais importante é a poli(hexametileno adipamida). Evidentemente, essas poliamidas

podem ser obtidas a partir de uma mistura de diácidos e de diaminas. Assim, no caso da poli(hexametileno adipamida), os monômeros principais são a hexametileno diamina e o ácido adípico. Todavia, esses monômeros podem compreender outros monômeros diaminas ou diácidos ou mesmo monômeros aminoácidos ou lactamas.

[033] A presente invenção aplica-se, de outro lado, às poliamidas provenientes de um único monômero, entre as quais a poliamida mais importante é a policaprolactama. Evidentemente, essas poliamidas podem ser obtidas a partir de uma mistura de lactamas e/ou aminoácidos. Assim, no caso da policaprolactama, o monômero principal é o caprolactama. Todavia, esses monômeros podem compreender outros monômeros aminoácidos ou lactamas ou mesmo monômeros diaminas ou diácidos.

[034] Os diácidos originários das unidades de diácidos carboxílicos da poliamida da presente invenção podem ser diácidos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos ou aromáticos, que contêm ou não heteroátomos, lineares ou ramificados, saturados ou não.

[035] Por diácido arilalifático entende-se um diácido em que pelo menos uma das funções ácidas não está ligada a um átomo de carbono que faz parte de um anel aromático.

[036] De acordo com um modo de realização particular do processo da presente invenção, o diácido é um diácido alifático. O ácido alifático pode, por exemplo, ser selecionado entre o ácido oxálico, maleico, succínico, pimélico, azelaico. Ele pode igualmente compreender insaturações, é o caso, por exemplo, do ácido maleico ou fumárico.

[037] Os diácidos dicarboxílicos podem também ser selecionados entre o ácido succínico, o ácido glutárico, o ácido adípico, o ácido subérico, o ácido sébacico, o ácido dodecanodioico, o ácido brassílico; o ácido 1,2-ou 1,3-ciclohexano dicarboxílico; o ácido 1,2-ou 1,3-fenileno diacético; o ácido 1,2-ou

1,3-ciclohexano diacético; o ácido isoftálico; o ácido tereftálico; o ácido 4,4'-benzofenona dicarboxílico; o ácido 2,5-naftaleno dicarboxílico; e o ácido p-t-butil isoftálico. O ácido dicarboxílico preferido é o ácido adípico.

[038] Os diácidos carboxílicos podem igualmente conter grupos funcionais não reativos diante das funções da poliamida.

[039] No contexto da presente invenção, podem ser utilizadas misturas de diferentes diácidos.

[040] As diaminas que dão origem às unidades diaminas da poliamida da presente invenção podem ser diaminas alifáticas, cicloalifáticas, arilalifáticas ou aromáticas, que contêm ou não heteroátomos, lineares ou ramificadas, saturadas ou não. De preferência essas diaminas são alifáticas.

[041] Por diamina arilalifática entende-se uma diamina em que pelo menos uma das funções amina não está ligada a um átomo de carbono que faz parte de um anel aromático.

[042] Diaminas alifáticas apropriadas compreendem diaminas alifáticas de cadeia reta, tais como o 1,10-diaminodecano, diaminas alifáticas de cadeia ramificada, tais como o 2-metil-1,6-diaminohexano, e diaminas cicloalifáticas, tais como as di (aminometil) ciclohexanodiaminas.

[043] A cadeia alifática pode conter heteroátomos como o enxofre ou o oxigênio, tal como representado pela 3,3'-etilenodioxibis(propilamina), e ela pode também portar substituintes, tais como átomos de halogênio, que não reagem nas condições de polimerização. Ela pode apresentar um caráter polimérico, por exemplo, pode se tratar de uma cadeia poliéter, silicone, etc.

[044] Podem ser citados a título de exemplo de diaminas arilalifáticas apropriadas no contexto da presente invenção a metaxilileno diamina ou a paraxilileno diamina.

[045] As diaminas podem, por exemplo, ser selecionadas entre

hexametileno diamina; butano diamina, pentano diamina; 2-metil pentametileno diamina; 2-metil hexametileno diamina; 3-metil hexametileno diamina; 2,5-dimetil hexametileno diamina; 2,2-dimetilpentametileno diamina; nonano diamina; 5-metilnonano diamina; dodecametileno diamina; 2,2,4-e 2,4,4-trimetil hexametileno diamina; 2,2,7,7-tetrametil octametileno diamina; isoforona diamina; diaminod ciclohexil metano e diaminas alifáticas com C₂-C₁₆ que podem ser substituídas por um ou mais grupos alquilas. A diamina preferida é a hexametileno diamina.

[046] As diaminas podem igualmente conter grupos funcionais não reativos diante das funções da poliamida.

[047] Misturas de diaminas podem ser também utilizadas na presente invenção.

[048] As lactamas ou os aminoácidos que dão origem às unidades de ácido aminocarboxílico da poliamida funcionalizada da presente invenção são de preferência alifáticos, eles podem conter heteroátomos ou não, ser lineares ou ramificados, saturados ou não. As lactamas ou aminoácidos podem igualmente conter grupos funcionais não reativos diante das funções da poliamida.

[049] A título de exemplo de tais lactamas ou aminoácidos, podem ser citados caprolactama, ácido 6-amino hexanoico, ácido 5-aminopentanoico, ácido 7-aminoheptanoico, ácido aminoundecanoico e dodecanolactama.

[050] No contexto da presente invenção, podem ser utilizadas misturas de diferentes lactamas ou aminoácidos.

[051] A poliamida funcionalizada da presente invenção compreende pelo menos uma unidade contendo um grupo sulfonato tal como descrita acima. Essa unidade está presente em uma proporção pelo menos igual a 3% molar em relação ao número total de mols de unidades que

constituem a cadeia polimérica, preferencialmente pelo menos 5% molar. As unidades que constituem a cadeia polimérica podem ser, por exemplo, as unidades de diácidos carboxílicos, as unidades diaminas, as unidades de ácidos aminocarboxílicos. No sentido da presente invenção, elas não compreendem as unidades que contêm um grupo sulfonato de fórmula (I).

[052] De preferência a unidade contendo um grupo sulfonato está presente em uma proporção pelo menos igual a 3% molar, mais preferencialmente pelo menos igual a 5% molar, em relação ao número total de mols de unidades de diácido carboxílico ou de unidades diamina, e/ou de unidades de ácido aminocarboxílico na cadeia polimérica.

[053] Por mol de unidade de diácido carboxílico ou por mol de unidade diamina, entende-se no caso da utilização de uma mistura diácido/diamina, um mol de diácido e um mol de diamina utilizados para preparar a poliamida, em outras palavras, entende-se um mol do sal diácido/diamina utilizado para a preparação da poliamida. Por mol de unidade de ácido aminocarboxílico, entende-se um mol d'aminoácido ou um mol de lactama utilizado para preparar a poliamida.

[054] No caso da utilização de uma mistura diamina/diácido, se um dos dois monômeros (diácido ou diamina) for utilizado em excesso em relação ao outro, é realizado o cálculo da proporção molar de unidade contendo um grupo sulfonato em relação ao número de mols de unidades provenientes do monômero em excesso.

[055] Vantajosamente essa proporção é superior ou igual a 5%.

[056] A presente invenção trata igualmente de um processo de preparação da poliamida funcionalizada descrito acima, por introdução de um composto monofuncional contendo um grupo sulfonato no meio reacional.

[057] O composto monofuncional contendo um grupo sulfonato pode ser introduzido a qualquer momento antes, durante ou após o processo

de polimerização da poliamida, de acordo com qualquer método conhecido pelo técnico no assunto.

[058] Pode se tratar de um processo de preparação no estado fundido, em solução, em fase sólida, por extrusão reativa etc.

[059] Vantajosamente, a poliamida funcionalizada é preparada por introdução de um composto monofuncional contendo um grupo sulfonato, em que a função pode reagir com uma função amina ou ácida, no meio reacional em estado fundido.

[060] As funções que podem reagir com uma função amina são, em particular, as funções ácidas, cetona, aldeído, hidroxila, halogênio, isocianato, carbonato, ureia ou seus derivados.

[061] Os grupos sulfonatos da presente invenção não são considerados funções que reagem quimicamente com as funções amina.

[062] A função sulfonato pode estar ligada a um radical hidrocarboneto aromático, alifático ou cicloalifático. O radical hidrocarboneto pode, por exemplo, ser interrompido por grupos éter, sulfeto, sulfona. Em particular, podem ser sais de alquilsulfonato, de arilsulfonato, de ariloxialquilsulfonato, de alquiloarilsulfonato, de arilsulfonamidoalquilsulfonato. O radical hidrocarboneto interrompido ou não, possui uma única função que pode reagir com uma função amina ou ácida. Essa função, no caso de um radical aromático pode estar ou não diretamente ligada ao radical aromático.

[063] Vantajosamente o composto monofuncional contendo um grupo sulfonato é um composto aromático monofuncional.

[064] Tudo o que foi dito acima em relação às unidades que contêm um grupo sulfonato, aplica-se aqui de modo análogo aos compostos monofuncionais que contêm um grupo sulfonato.

[065] Em particular a presente invenção trata de um processo de preparação da poliamida funcionalizada, por polimerização no estado fundido

dos seguintes monômeros:

(A) pelo menos um composto monofuncional contendo um grupo sulfonato, cuja função pode reagir com uma função amina ou ácida; e

(B) pelo menos um composto ou uma mistura de compostos selecionados entre:

(B1) uma mistura de diácido e de diamina; e

(B2) uma lactama ou um aminoácido;

sendo que a proporção molar de monômeros (A) em relação aos monômeros (B) é pelo menos igual a 3%, mais preferencialmente pelo menos igual a 5%.

[066] Monômeros multifuncionais que compreendem pelo menos três funções, idênticas ou diferentes, reativas com as funções ácidas ou amina, podem igualmente ser utilizados.

[067] Tudo o que foi dito acima em relação aos diácidos, às diaminas, às lactamas e aos aminoácidos aplica-se aqui de modo idêntico aos monômeros do processo da presente invenção.

[068] Vantajosamente uma proporção estequiométrica de função ácida e de função amina, conferidas pelos monômeros é introduzida no meio de polimerização. Isso permite a obtenção de um polímero de massa molecular suficiente para ser utilizado em diferentes aplicações, e que apresentam a funcionalidade desejada.

[069] Pela expressão “polimerização no estado fundido” entende-se que a polimerização é realizada no estado líquido, e que o meio de polimerização não contém outro solvente além da água, eventualmente. O meio de polimerização pode, por exemplo, ser uma solução aquosa que compreende os monômeros, ou um líquido que compreende os monômeros.

[070] Vantajosamente o meio de polimerização compreende água como solvente. Isso facilita a agitação do meio e, portanto, sua

homogeneidade.

[071] O meio de polimerização pode igualmente compreender aditivos tais como limitadores de cadeia não funcionais tais como o ácido acético, ou funcionais.

[072] A poliamida funcionalizada da presente invenção é geralmente obtida por policondensação entre os monômeros (A), e (B), para formar cadeias de poliamidas, com formação do produto de eliminação, em particular a água, da qual uma parte pode se transformar em vapor.

[073] A poliamida funcionalizada da presente invenção é geralmente obtida, por aquecimento à temperatura e pressão elevadas, por exemplo, de uma solução aquosa contendo os monômeros, ou de um líquido contendo os monômeros, para evaporar o produto de eliminação, em particular a água (presente inicialmente no meio de polimerização e/ou formada durante a policondensação), enquanto evita qualquer formação de fase sólida a fim de evitar a solidificação.

[074] A reação de policondensação é geralmente efetuada a uma pressão de aproximadamente 0,5 MPa a 3,5 MPa (0,5 MPa a 2,5 MPa) a uma temperatura de aproximadamente 100 °C a 320 °C (180 °C a 300 °C). A policondensação é geralmente prosseguida em fase fundida à pressão atmosférica ou reduzida de modo a atingir o grau desejado de progresso.

[075] O produto de policondensação é um polímero ou pré-polímero fundido. Ele pode compreender uma fase vapor essencialmente constituída de vapor do produto de eliminação, em particular a água, suscetível de ter sido formada e/ou vaporizada.

[076] Esse produto pode ser submetido a etapas de separação de fase vapor e de acabamento a fim de atingir o grau de policondensação desejado. A separação da fase vapor pode, por exemplo, ser realizada um dispositivo de tipo ciclone. Esses dispositivos são conhecidos.

[077] O acabamento consiste em manter o produto de policondensação no estado fundido, sob uma pressão próxima da pressão atmosférica ou sob pressão reduzida, durante um tempo suficiente para atingir o grau desejado de progresso. Essa operação é conhecida pelo técnico no assunto. A temperatura da etapa de acabamento é vantajosamente superior ou igual a 100°C e de qualquer maneira superior à temperatura de solidificação do polímero. O tempo de permanência no dispositivo de acabamento é de preferência superior ou igual a 5 minutos.

[078] O produto de policondensação pode igualmente ser submetido a uma etapa de pós-condensação em fase sólida. Essa etapa é conhecida pelo técnico no assunto e permite aumentar o grau de policondensação até um valor desejado.

[079] O processo da presente invenção é semelhante em suas condições processo clássico de preparação de poliamida do tipo das obtidas a partir de diácidos dicarboxílicos e de diaminas, em particular do processo de fabricação de poliamida 66 a partir de ácido adípico e de hexametileno diamina. Esse processo de fabricação de poliamida 66 é conhecido pelo técnico no assunto. O processo de fabricação de poliamida do tipo das obtidas a partir de diácidos dicarboxílicos e de diaminas utiliza geralmente como matéria prima, um sal obtido por uma mistura em quantidade estequiométrica em geral em um solvente como a água, de um diácido com uma diamina. Assim, na fabricação da poli(hexametileno adipamida), o ácido adípico é misturado com hexametileno diamina geralmente em água para obter adipato de hexametileno diamônio mais conhecido com o nome de sal Nylon ou "Sal N".

[080] Assim, quando o processo da presente invenção utilizar um diácido e uma diamina, esses compostos podem ser introduzidos, pelo menos em parte, na forma de um sal de diácido e de diamina. Em particular, quando o diácido for o ácido adípico e a diamina a hexametileno diamina, esses

compostos podem ser introduzidos pelo menos em parte na forma de sal N. Isso permite ter um equilíbrio estequiométrico. Da mesma forma, quando o composto (A) for um ácido, o composto (A) e a diamina podem ser introduzidos na forma de sal. Isso é também verdadeiro quando o composto (A) for uma amina: o composto (A) e o diácido podem ser introduzidos na forma de sal.

[081] A poliamida funcionalizada obtida no fim da etapa de acabamento pode ser resfriada e colocada na forma de granulados.

[082] A poliamida funcionalizada obtida pelo processo da presente invenção na forma fundida pode ser diretamente modelada ou ser extrudada e granulada, para uma moldagem ulterior após a fusão.

[083] A poliamida funcionalizada da presente invenção apresenta a vantagem de ser facilmente transformável em via fundida, como as poliamidas alifáticas, por exemplo, o que facilita sua moldagem. Além disso, ela apresenta propriedades termomecânicas melhoradas, por exemplo, ela apresenta uma temperatura de transição vítrea mais elevada que as poliamidas alifáticas.

[084] A poliamida da presente invenção pode estar na forma de uma composição à base da poliamida funcionalizada como matriz e que compreende aditivos, tais como agentes de reforço, retardadores de fogo, estabilizadores à luz e/ou ao calor, matificantes tais como o dióxido de titânio, pigmentos, corantes, partículas metálicas, etc.

[085] A poliamida funcionalizada da presente invenção pode ser utilizada como matéria prima no campo dos plásticos técnicos, por exemplo, para a produção de artigos moldados por injeção, ou por moldagem por injeção-sopro, extrudados por extrusão convencional ou por moldagem por extrusão-sopro, ou filmes ou pós.

[086] A poliamida funcionalizada da presente invenção pode igualmente ser colocada na forma de fios, fibras, filamentos por fiação no

estado fundido.

[087] A poliamida da presente invenção pode igualmente ser utilizada como elemento de uma composição. A poliamida pode principalmente ser utilizada como aditivo em composições de polímero termoplástico que compreendem uma matriz termoplástica. Em particular, ela atua na composição como agente de reforço. A matriz termoplástica é um polímero termoplástico.

[088] A título de exemplo de polímeros que podem ser apropriados, podem ser citados: as polilactonas tais como a poli(pivalolactona), a poli(caprolactona) e os polímeros da mesma família; os poliuretanos obtidos por reação entre diisocianatos como o 1,5-naftaleno diisocianato; o p-fenileno diisocianato, o m-fenileno diisocianato, o 2,4-tolueno diisocianato, o 4,4'-difenilmetano diisocianato, o 3,3'-dimetil-4,4'-difenil-metano diisocianato, o 3,3'-dimetil-4,4'-bifenil diisocianato, o 4,4'-difenilisopropilideno diisocianato, o 3,3'-dimetil-4,4'-difenil diisocianato, o 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano diisocianato, o 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenil diisocianato, o dianisidina diisocianato, o toluidina diisocianato, o hexametileno diisocianato, o 4,4'-diisocianatodifenilmetano e compostos da mesma família e os diois de cadeias longas lineares como o poli(tetrametileno adipato), o poli(etileno adipato), o poli(1,4 -butileno adipato), o poli(etileno succinato), o poli(2,3-butileno succinato), os poliéter diois e compostos da mesma família; os policarbonatos como o poli[metano bis(4-fenil) carbonato], o poli[1,1-éter bis(4-fenil) carbonato], o poli[difenilmetano bis(4-fenil)carbonato], o poli[1,1-ciclohexano bis(4-fenil)carbonato] e polímeros da mesma família; as polissulfonas; os poliéteres; as policetonas; as poliamidas como o poli(ácido 4-amino butírico), a poli(hexametileno adipamida), o poli(ácido 6-aminohexanoico), a poli(m-xilileno adipamida), a poli(p-xilileno sebaçamida), a poli(2,2,2-trimetil hexametileno tereftalamida), a poli(metafenileno isoftalamida), a poli(p-fenileno tereftalamida), e polímeros da mesma família; os poliésteres como o poli(etileno azelato), o poli(etileno-1,5-

naftalato, o poli(1,4-ciclohexano dimetileno tereftalato), o poli(etileno oxibenzoato), o poli(para-hidroxi benzoato), o poli(1,4-ciclohexilideno dimetileno tereftalato), o poli(1,4-ciclohexilideno dimetileno tereftalato), o polietileno tereftalato, o polipropileno tereftalato, o polibutileno tereftalato e os polímeros da mesma família; os poli(arileno óxidos) como o poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno óxido), o poli(2,6-difenil-1,4-fenileno óxido) e os polímeros da mesma família; os poli(arileno sulfetos) como o poli(fenileno sulfeto) e os polímeros da mesma família; as polieterimidas; os polímeros vinílicos e seus copolímeros como o acetato de polivinila, o álcool polivinílico, o cloreto de polivinila; o butiral de polivinila, o cloreto de polivinilideno, os copolímeros etileno- acetato de vinila, e os polímeros da mesma família; os polímeros acrílicos, os poliácridatos e seus copolímeros como o acrilato de polietila, o poli(n-butil acrilato), o polimetilmetacrilato, o polietil metacrilato, o poli(n-butil metacrilato), o poli(n-propil metacrilato), a poliácridamida, a poliácridonitrila, o poli(ácido acrílico), os copolímeros etileno-ácido acrílico, os copolímeros etileno-álcool vinílico, os copolímeros da acrilonitrila, os copolímeros metacrilato de metila -estireno, os copolímeros etileno-acrilato de etila, os copolímeros metacrilato-butadieno-estireno, o ABS, e os polímeros da mesma família; as poliolefinas como o poli(etileno) de baixa densidade, o poli(propileno), o poli(etileno) clorado de baixa densidade, o poli(4-metil-1-penteno), o poli(etileno), o poli(estireno), e os polímeros da mesma família; os ionômeros; as poli(epiclorohidrinas); os poli(uretano) tais como produtos de polimerização de diois como a glicerina, o trimetilol-propano, o 1,2,6-hexanotriol, o sorbitol, o pentaeritritol, os poliéter poliois, os poliéster poliois e compostos da mesma família com poliisocianatos como o 2,4-tolileno diisocianato, o 2,6-tolileno diisocianato, o 4,4'-difenilmetano diisocianato, o 1,6-hexametileno diisocianato, o 4,4'-díciclohexilmetano diisocianato e os compostos da mesma família; e as polissulfonas tais como os produtos de reação entre um sal de sódio do 2,2-bis(4-hidroxifenil) propano e a

4,4'-diclorodifenil sulfona; as resinas furano como o poli(furano); os plásticos celulose-éster como o acetato de celulose, o acetato-butirato de celulose, propionato de celulose e os polímeros da mesma família; os silicones como o poli(dimetil siloxano), o poli(dimetil siloxano co-fenilmetil siloxano), e os polímeros da mesma família; as misturas de pelo menos dois dos polímeros acima.

[089] De acordo com uma variante particular da presente invenção, a matriz termoplástica é um polímero que compreende cadeias macromoleculares em estrela ou H e, se for o caso, cadeias macromoleculares lineares. Os polímeros que compreendem essas cadeias macromoleculares em estrela ou H estão, por exemplo, descritos nos documentos FR 2 743 077, FR 2 779 730, US 5 959 069, EP 0 632 703, EP 0 682 057 e EP 0 832 149.

[090] De acordo com outra variante particular da presente invenção, a matriz termoplástica da presente invenção é um polímero do tipo árvore estatística, de preferência uma copoliamida que apresenta uma estrutura árvore estatística. Essas copoliamidas de estrutura árvore estatística bem como seu processo de obtenção estão, em particular descritos na publicação WO 99/03909.

[091] A matriz termoplástica da presente invenção pode igualmente ser uma composição que compreende um polímero termoplástico linear e um polímero termoplástico em estrela, H e/ou árvore tais como descritos acima.

[092] As composições da presente invenção podem igualmente compreender uma copoliamida hiperramificada do tipo das descritas na publicação WO 00/68298.

[093] As composições da presente invenção podem igualmente compreender qualquer combinação de polímero termoplástico em estrela, H, árvore, copoliamida hiperramificada descrito acima.

[094] Como outro tipo de matriz polimérica que pode ser utilizada no contexto da presente invenção, podem ser citados os polímeros termoestáveis: esses polímeros são de preferência infusíveis ou apresentam um ponto de amolecimento superior a 180 °C, de preferência menor que (>) 200 °C, ou superior. Esses polímeros termoestáveis podem, por exemplo, ser selecionados entre as poliamidas aromáticas, as poliamidas imida tais como as politrimelamida-imida, ou as poli-imidas tais como as poliimidas obtidas de acordo com o documento EP 0119185, conhecidos no comércio sob a marca P84. As poliamidas aromáticas podem ser tais como descritas na patente EP 0360707. Elas podem ser obtidas de acordo com o processo descrito na patente EP 0360707.

[095] Como outra matriz polimérica, podem ser citados igualmente a viscose, a celulose, o acetato de celulose, etc.

[096] A matriz polimérica da presente invenção pode igualmente ser do tipo dos polímeros utilizados nos adesivos, tais como os copolímeros de acetatos de vinilas plastisol, os látex acrílicos, os látex uretanos, os PVC plastisol etc.

[097] Entre essas matrizes poliméricas, são mais particularmente as poliamidas semicristalinas, tais como a poliamida 6, a poliamida 6.6, a poliamida 11, a poliamida 12, a poliamida 4, as poliamidas 4-6, 6-10, 6-12, 6-36, 12-12, as poliamidas semiaromáticas obtidas a partir de um ácido tereftálico e/ou isoftálico, tais como a poliamida, comercializada com o nome comercial AMODEL; os poliésteres tais como o PET, o PBT, o PTT; as poliolefinas tais como o polipropileno, o polietileno; as poliamidas aromáticas, a poliamida imida ou as poliimidas; os látex tais como os látex acrílicos e uretano; o PVC, a viscose, a celulose, o acetato de celulose; seus copolímeros e suas ligas.

[098] As composições podem conter quaisquer outros aditivos que podem ser utilizados, por exemplo, como agentes de reforço, retardadores de

fogo, estabilizadores de UV, de calor, matificantes, tais como o dióxido de titânio.

[099] As composições de acordo com a presente invenção são de preferência obtidas por mistura em fase fundida do polímero termoplástico e da poliamida funcionalizada. A mistura pode, por exemplo, ser realizada por meio de um dispositivo de extrusão, por exemplo, um misturador de parafuso simples ou duplo.

[0100] A proporção ponderal de poliamida funcionalizada na composição está vantajosamente compreendida entre 1% e 99%, de preferência compreendida entre 5% e 30%.

[0101] As composições de acordo com a presente invenção podem ser utilizadas como matéria prima no campo dos plásticos técnicos, por exemplo, para a produção de artigos moldados por injeção ou por moldagem por injeção-sopro, extrudados por extrusão convencional ou por moldagem por extrusão-sopro, ou de filmes.

[0102] As composições de acordo com a presente invenção podem igualmente ser colocadas na forma de fios, fibras, filamentos por fiação no estado fundido.

[0103] Mais detalhes ou vantagens da presente invenção aparecerão com maior clareza nos exemplos dados a seguir.

EXEMPLOS

[0104] Teores de grupos com terminais ácidos (GTC) e amina (GTA): dosados por potenciometria, expressos em meq/kg.

[0105] Teor de grupos terminais sulfonatos (GTS): calculados a partir das quantidades de reagentes introduzidas no reator de polimerização.

[0106] Peso molecular médio numérico (Mn) determinado pela fórmula:

$$\text{Mn} = 2.10^6 / (\text{GTA} + \text{GTC} + \text{GTS})$$

e expressas em g/mol.

[0107] O número de extremidade de cadeia sulfonato por cadeia é calculado da seguinte maneira:

$$\text{número sulfonato/cadeia} = \text{GTS} / ((\text{GTA} + \text{GTC} + \text{GTS}) / 2)$$

[0108] Temperatura de fusão (T_f) e entalpia associada (ΔH_f), temperatura de cristalização ao resfriamento (T_0): determinadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC “Differential Scanning Calorimetry”), por meio de um aparelho Perkin Elmer Pyris 1, a uma velocidade de 10 °C/min.

[0109] Temperatura de transição vítrea (T_g) determinada no mesmo aparelho a uma velocidade de 40 °C/min.

EXEMPLO 1 COMPARATIVO

PA 66 NÃO MODIFICADO

[0110] Em um reator de polimerização são introduzidos 92,6 kg (353 mol) de sal N (sal 1:1 de hexametileno diamina e de ácido adípico), 84 kg de água desmineralizada e 6,4 g de agente antiespumante Silcolapse 5020®.

[0111] A poliamida 66 é fabricada de acordo com um processo padrão de polimerização de tipo poliamida 66, com 30 minutos de acabamento.

[0112] O polímero obtido é moldado sob uma pressão de 5 bar na forma de vareta, resfriado e colocado em forma de granulado por corte das varetas. São recuperados aproximadamente 70 kg de polímero.

[0113] O polímero obtido apresenta as seguintes características: em meia moldagem (*mid-casting*), $\text{GTC}=70,2$ meq/kg, $\text{GTA}=51,5$ meq/kg, $\text{Mn}=16430$ g/mol.

[0114] A poliamida 66 é semicristalina e possui as seguintes características térmicas: $T_g=70,6$ °C, $T_c=230,9$ °C, $T_f=263,7$ °C, $\Delta H_f=68,4$ J/g.

EXEMPLO 1

PREPARAÇÃO DE UMA POLIAMIDA 66 CONTENDO 5% MOLAR DE SBA

[0115] Em um reator de polimerização são introduzidos 87,2 kg (332,5 mol) de sal N (sal 1:1 de hexametileno diamina e de ácido adípico),

4057 g de sulfonato de sódio 3-carboxibenzeno a 96,7% (SBA) (17,5 mol), 3398 g de uma solução de hexametileno diamina (HMD) em solução na água a 32,48% em peso (9,5 mol) e 83 kg de água desmineralizada e 6,4 g de agente antiespumante Silcolapse 5020®. O teor molar de composto sulfonato é igual a:

$$17,5/(332,5+9,5)=5\%.$$

[0116] A poliamida contendo 5% molar de SBA é fabricada de acordo com um processo padrão de polimerização de tipo poliamida 66, com 40 minutos de acabamento sob um vácuo de 70 mbar.

[0117] O polímero obtido é moldado sob uma ligeira pressão de 1,7 bar na forma de vareta, resfriado e colocado em forma de granulado por corte das varetas. São recuperados 75 kg de granulados contra 70 kg para o exemplo comparativo 1, e com uma pressão de moldagem bem mais baixa, o que mostra que a poliamida da presente invenção possui maior fluidez.

[0118] O polímero obtido apresenta as seguintes características: em meia moldagem (*mid-casting*), GTC=51,1 meq/kg, GTA=44,1 meq/kg, GTS=219 meq/kg, Mn=6 370 g/mol. O número de extremidade de cadeia sulfonato por cadeia é em média de 1,4.

[0119] A poliamida obtida é semicristalina e possui as seguintes características térmicas: Tg=86,5°C, Tc=228,2°C, Tf=259,5°C, ΔHf=71,2 J/g. A poliamida de extremidade de sulfonato, apesar de uma massa molar mais baixa, possui uma Tg amplamente superior em aproximadamente 16°C em relação à da PA 66.

EXEMPLO 2

PREPARAÇÃO DE UMA POLIAMIDA 66 CONTENDO 10% MOLAR DE SBA

[0120] Em um reator de polimerização são introduzidos 132,77 g (0,506 mol) de sal N (sal 1:1 de hexametileno diamina e de ácido adípico), 12,73 g de sulfonato de sódio 3-carboxibenzeno a 99% (SBA) (0,056 mol), 12,20 g de uma solução de hexametileno diamina (HMD) em solução na água a

32,25% em peso (0,034 mol) e 127 g de água desmineralizada e 2 g de agente antiespumante. O teor molar de composto sulfonato é igual a:

$$0,056/(0,506+0,034)=10\%.$$

[0121] A poliamida contendo 10% molar de SBA é fabricada de acordo com um processo padrão de polimerização de tipo poliamida 66, com 30 minutos de acabamento sob um vácuo de aproximadamente 10 mbar.

[0122] O polímero obtido é fundido sobre uma bandeja, com uma pressão muito ligeira de 1,2 bar.

[0123] O polímero obtido apresenta as seguintes características: GTC=108,7 meq/kg, GTA=98,3 meq/kg, GTS=435 meq/kg, Mn=3120 g/mol. O número de extremidade de cadeia sulfonato por cadeia é em média de 1,36.

[0124] A poliamida obtida é semicristalina e possui as seguintes características térmicas: Tg=97,8 °C, Tc=213,7 °C, Tf=251,8 °C, ΔHf=63 J/g. A poliamida de extremidade de sulfonato, apesar de uma massa molar mais baixa, possui uma Tg amplamente superior em aproximadamente 27 °C em relação à da PA 66.

EXEMPLO 3

PREPARAÇÃO DE UMA POLIAMIDA 66 CONTENDO 22% MOLAR DE SBA

[0125] Em um reator de polimerização são introduzidos 116,64 g (0,445 mol) de sal N (sal 1:1 de hexametileno diamina e de ácido adípico), 25,17 g de sulfonato de sódio 3-carboxibenzeno a 99% (SBA) (0,111 mol), 20,81 g de uma solução de hexametileno diamina (HMD) em solução na água a 32,25% em peso (0,058 mol) e 120,6 g de água desmineralizada e 2 g de agente antiespumante. O teor molar de composto sulfonato é igual a:

$$0,111/(0,445+0,058)=22\%.$$

[0126] A poliamida contendo 20% molar de SBA é fabricada de acordo com um processo padrão de polimerização de tipo poliamida 66, com 30 minutos de acabamento sob um vácuo de aproximadamente 30 mbar.

[0127] O polímero obtido é fundido sobre uma bandeja, com uma ligeira pressão de 1,2 bar.

[0128] O polímero obtido apresenta as seguintes características: GTC=232,4 meq/kg, GTA=203,5 meq/kg, GTS=855 meq/kg, Mn=1550 g/mol. O número de extremidade de cadeia sulfonato por cadeia é em média de 1,32.

[0129] A poliamida obtida é semicristalina e possui as seguintes características térmicas: Tg=105,7°C, Tc=183,2°C, Tf=239,6°C, ΔHf=45 J/g. A poliamida de extremidade de sulfonato, apesar de uma massa molar mais baixa, possui uma Tg amplamente superior em aproximadamente 35°C em relação à da PA 66.

EXEMPLO 4

PREPARAÇÃO DE UMA PA 6 CONTENDO 5% MOLAR DE SBA

[0130] Em um reator de polimerização são introduzidos 133,18 g (1,177 mol) de caprolactama, 13,9678 g de sulfonato de sódio 3-carboxibenzeno a 99% (SBA) (0,062 mol), 11,031 g de uma solução de hexametileno diamina (HMD) em solução na água a 32,5% em peso (0,031 mol) e 64,7 g de água desmineralizada e 2 g de agente antiespumante. O teor molar de composto sulfonato é igual a:

$$0,062/(1,177+0,031)=5\%.$$

[0131] A poliamida 6 contendo 5% molar de SBA é fabricada de acordo com um processo padrão de polimerização de tipo poliamida 6, com 60 minutos de acabamento a pressão atmosférica.

[0132] O polímero obtido é fundido sobre um disco com uma ligeira pressão de 1,2 bar. Ele é lavado em seguida 3 vezes em água quente para eliminar os monômeros e oligômeros residuais.

[0133] A poliamida obtida é semicristalina e possui as seguintes características térmicas: Tg=77,3 °C, Tc=165,5 °C, Tf=207,2 °C, ΔHf=65J/g. A poliamida 6 contendo 5% molar de SBA possui uma Tg amplamente superior em

aproximadamente 20 °C em relação à de uma PA 6 não funcionalizada ($T_g=57,5$ °C).

EXEMPLO 5 - COMPARATIVO

PREPARAÇÃO DE UMA POLIAMIDA 66 DE EXTREMIDADE DE ÁCIDO ACÉTICO

[0134] Em um reator de polimerização são introduzidos 90,75 kg (345,93 mol) de sal N (sal 1:1 de hexametileno diamina e de ácido adípico), 939 g de ácido acético a 100% (15,65 mol), 3,05 kg de uma solução de hexametileno diamina (HMD) em solução na água a 32,60% em peso (8,56 mol) e 83,5 kg de água desmineralizada e 6,4 g de agente antiespumante Silcolapse 5020®.

[0135] A poliamida 66 bloqueada por ácido acético é fabricada de acordo com um processo padrão de polimerização de tipo poliamida 66, com 30 minutos de acabamento. O polímero obtido é moldado na forma de vareta, resfriado e colocado em forma de granulado por corte das varetas.

[0136] O polímero obtido apresenta as seguintes características: $GTC=59,9$ meq/kg, $GTA=65,7$ meq/kg e $GTB=196$ meq/kg (GTB =Grupos Terminais Bloqueados, nesse caso por ácido acético), $M_n=2.10^6/(GTA+GTC+GTB)=6\ 200$ g/mol. Seu $IV=56,2$ mL/g. A copoliamida é semicristalina e possui as seguintes características térmicas: $T_c=232,3$ °C, $T_f=263,1$ °C, $\Delta H_f=74,5$ J/g.

EXEMPLO 6

MEDIDA DAS PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS

[0137] O módulo elástico E' em diferentes temperaturas é medido, por análise mecânica em temperatura, em corpos de prova injetados de polímero do exemplo comparativo 1 e o polímero do exemplo 1 de acordo com a presente invenção e indicado na tabela 1 a seguir:

TABELA 1

Polímero	Módulo E' a -20°C (GPa)	Módulo E' a -25°C (GPa)	Viscosidade em fusão a 280 °C e 50 s⁻¹ (Pa.s)
Exemplo 1 comparativo	2,4	1,0	125
Exemplo 1	2,8	1,3	12,8

EXEMPLO 7**MEDIDA DA TAXA DE CRISTALINIDADE**

[0138] A taxa de cristalinidade foi comparada entre uma poliamida de acordo com a presente invenção e uma poliamida funcionalizada por um composto monossulfonatado bifuncional (AISNa). Observa-se que a poliamida do exemplo 1 apresenta uma taxa de cristalinidade de 37,9% ao passo uma poliamida 66 funcionalizada por 5% molar de AISNa (fabricadas nas mesmas condições) apresenta uma taxa de cristalinidade de 28,9%; o que indica uma diminuição do módulo elástico em todas as temperaturas.

EXEMPLO 8**MOLDAGEM POR INJEÇÃO**

[0139] Os polímeros do exemplo 1 e do exemplo 5 comparativo que apresentam massas moleculares (Mn) similares foram utilizados em um processo de moldagem por injeção padrão. Foi constatado que o polímero do exemplo 5 comparativo não pode ser injetado de modo apropriado pelo fato de que sua fluidez elevada provoca um transbordamento da matéria fundida para fora do molde na câmara de moldagem. Esse problema fundamental não é encontrado com a poliamida do exemplo 1.

REIVINDICAÇÕES

1. POLIAMIDA FUNCIONALIZADA COM SULFONATO, em que o grupo sulfonato é quimicamente ligado à cadeia polimérica, caracterizada pela poliamida compreender pelo menos uma unidade contendo um grupo sulfonato, de fórmula (I) indicada a seguir:



em que:

- XO_3S representa SO_3H ou SO_3M , onde M é um grupo que substitui o próton H^+ do grupo SO_3H para formar um grupo salificado inativo;
- -L-Z- é um radical derivado da condensação de dois grupos funcionais reativos F_1 e F_2 , em que:
 - F_1 é o precursor do radical -L- e F_2 é o precursor do radical -Z-;
 - A é uma ligação covalente ou um radical de hidrocarboneto alifático que pode compreender heteroátomos e que compreende de 1 a 20 átomos de carbono;
 - Y é um radical aromático que pode compreender heteroátomos;

sendo que as ditas unidades estão presentes em uma proporção pelo menos igual a 5% molar em relação ao número total de mols de unidades que constituem a cadeia polimérica.

2. POLIAMIDA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelas ditas unidades estarem presentes em uma proporção pelo menos igual a 5% molar em relação ao número total de mols de unidades de diácido carboxílico ou de unidades de diamina, e/ou de unidades de ácido aminocarboxílico na cadeia polimérica.

3. POLIAMIDA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizada por F_1 ser um grupo funcional ácido ou

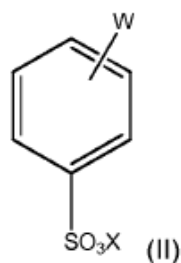
um grupo funcional amina ou seus derivados, e F_2 ser um grupo funcional reativo com um grupo funcional ácido, amina ou derivado, F_2 sendo preferivelmente selecionado a partir de $-Hal$ (halogênio), $-COHal$, $-COOR$, anidrido, $-CONRR'$, $-CO-R$, $-NRR'$, $-N=C=O$, $-OR$, $-NR-CO-NR'R''$, $-O-CO-OR$, $-O-CO-NRR'$, $-NR-CO-OR'$, $-SR$, R , R' e R'' , idênticos ou diferentes, sendo um átomo de hidrogênio ou um radical alquila linear ou ramificado que compreende de 1 a 18 átomos de carbono.

4. POLIAMIDA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada por $-Z-$ ser um grupo selecionado a partir de $-NR-$, $-O-$ e $-CO-$, $=C-R-$, $-CO-O-$, $-CO-NH-$, R sendo hidrogênio ou um radical alquila com 1 a 18 átomos de carbono, preferivelmente entre 1 e 4 átomos de carbono.

5. POLIAMIDA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada por M ser selecionado a partir dos metais alcalinos e alcalino-terrosos.

6. POLIAMIDA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada por $-L-Z-$ ser $-NH-CO-$ ou $-CO-NH-$.

7. POLIAMIDA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada por ser obtida por meio do uso de um composto aromático monofuncional de fórmula (II) indicada a seguir:



em que:

- XO_3S representa SO_3H ou SO_3M , onde M é um grupo que substitui o próton do grupo SO_3H para formar um grupo salificado inativo; e
- $-W$ é $-A-F_2$, onde A é conforme definido na reivindicação 1

e F₂ é selecionado a partir de -Hal (halogênio), -COHal, -COOR, anidrido, -CONRR', -CO-R, -NRR', -N=C=O, -OR, -NR-CO-NR'R'', -O-CO-OR, -O-CO-NRR', -NR-CO-OR', -SR, R, R' e R'', idênticos ou diferentes, sendo um átomo de hidrogênio ou um radical alquila linear ou ramificado que compreende de 1 a 18 átomos de carbono.

8. POLIAMIDA, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo composto aromático monofuncional ser sulfonato de sódio-3-carboxibenzeno.

9. PROCESSO DE PREPARAÇÃO DA POLIAMIDA FUNCIONALIZADA, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado por ser pela introdução de um composto monofuncional contendo um grupo sulfonato, cujo grupo funcional pode reagir com um grupo funcional amina ou ácido no meio reacional no estado fundido.

10. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por ser por polimerização dos monômeros a seguir no estado fundido:

(A) pelo menos um composto monofuncional contendo um grupo sulfonato, cujo grupo funcional pode reagir com um grupo funcional amina ou ácido;

(B) pelo menos um composto ou uma mistura de compostos selecionados a partir de:

(B1) uma mistura de diácido e diamina;

(B2) uma lactama ou um aminoácido;

em que a proporção molar de monômeros (A) em relação aos monômeros (B) é pelo menos igual a 5%.

11. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 10, caracterizado por uma proporção estequiométrica de grupos funcionais ácidos e de grupos funcionais amina, fornecidas pelos

monômeros, ser introduzida no meio de polimerização.

12. COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO TERMOPLÁSTICO, caracterizada por compreender:

(a) a poliamida funcionalizada, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, ou obtida pelo processo conforme definido em qualquer uma das reivindicações 9 a 11;

(b) um polímero termoplástico.

13. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 12, caracterizada por compreender entre 5 e 30% de poliamida funcionalizada.

14. ARTIGO, caracterizado por ser obtido por moldagem a partir da poliamida funcionalizada conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, ou obtida pelo processo conforme definido em qualquer uma das reivindicações 9 a 11, ou a partir da composição conforme definida em qualquer uma das reivindicações 12 a 13, preferivelmente por moldagem, moldagem por injeção, moldagem por injeção-sopro, moldagem por extrusão-sopro, extrusão, fiação ou produção de filme.