

P. 4.º 88.809

4

ATOCHEM
=====

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLIAMIDAS TRANSPARENTES"

A presente invenção diz respeito a uma poliamida termoplástica transparente, obtida a partir de uma diamina ciclo-alifática, de uma lactama ou de um aminoácido correspondente, contendo pelo menos sete átomos de carbono, e de ácido tereftálico ou de uma mistura de ácidos isoftálico e tereftálico, contendo mais de 50% de ácido tereftálico.

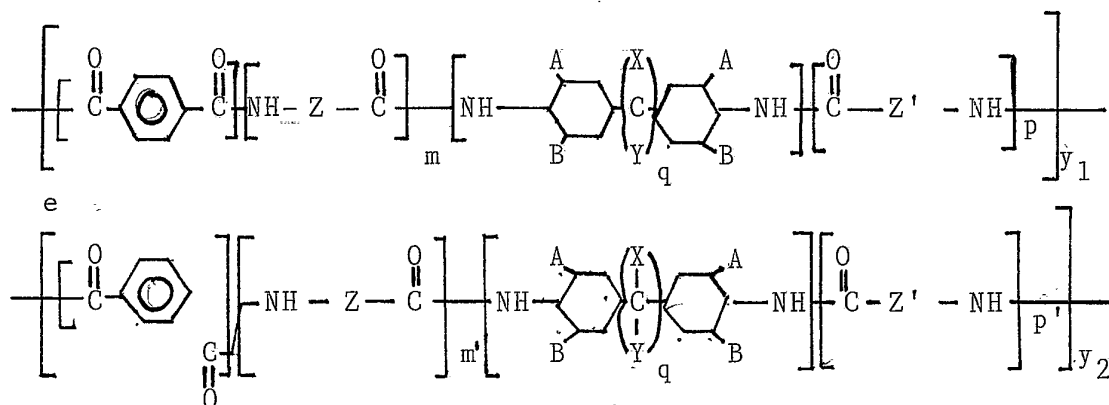
Na patente de invenção norte-americana Número 3_847 877, descrevem-se poliamidas transparentes, preparadas a partir de uma mistura de ácidos isoftálico e tereftálico, que contêm mais de 50% em moles de ácido tereftálico. Estes produtos são obtidos por policondensação da mistura de ácidos de bis-(4-amino-ciclo-hexil)-metano e, especificamente, de épsilon-caprolactama. Os defeitos do produto assim obtidos são apresentar um poder de absorção de água importante e de se turvar depois do tratamento com água em ebulição.

Poliamidas transparentes preparadas a partir de lactama que contém pelo menos sete átomos de carbono ou ómega-aminoácido correspondente são igualmente conhecidas da patente de invenção francesa Número 2 324 672. Estas poliamidas são preparadas a partir, além da lactama, de diamina ciclo-alifática e de uma mistura de ácidos isoftálico e tereftálico.

No entanto, as poliamidas descritas nesta patente de invenção contêm, no máximo, apenas 50% em moles de ácido tereftálico na mistura de ácidos tereftálico e isoftálico e por es

se motivo possuem apenas uma resistência particularmente fraca em relação à gasolina que contém álcool. De acordo com esta patente de invenção, as poliamidas são obtidas por policondensação numa única operação e sob pressão, quando a reacção se efectua na presença de lactama. Este processo possui o inconveniente de originar poliamidas de transparência medíocre, se não de poliamidas opacas, quando são preparadas a partir de mistura de ácidos com mais de 50% em moles de ácido tereftálico.

De acordo com a presente invenção, graças ao processo que consiste em fazer reagir as lactamas, ou os ômega-aminoácidos, que contêm pelo menos sete átomos de carbono, com ácido tereftálico ou com uma mistura de ácidos tereftálico e isoftálico que contêm mais de 50% em moles de ácido tereftálico, obtém-se uma poliamida transparente nova, caracterizada pelas cadeias seguintes após reacção do produto obtido com uma diamina ciclo-alifática



Sabendo que

a soma $y_1 + y_2$ está compreendida entre 100 e 200

com $\frac{y_1}{y_1 + y_2} > 0,5$

os símbolos m , p , m' e p' representam números inteiros iguais ou superiores a 0, com a condição de que

$$\left[\frac{y_1}{y_1 + y_2} (m + p) \right] + \left[\frac{y_2}{y_1 + y_2} (m' + p') \right]$$

esteja compreendida entre 0,5 e 10, tomada estatísticamente na macromolécula;

os símbolos Z e Z' são idênticos ou diferentes e representam ou um segmento de polimetileno $-(CH_2)-$, em que o símbolo n representa um número inteiro igual ou superior a 6 e, de preferência, compreendido entre 8 e 11, ou uma sequência que contém uma função amida resultante da condensação de uma diamina alifática que contém pelo menos seis átomos de carbono entre as funções amina e de um ácido dicarboxílico alifático que contém pelo menos quatro e, de preferência, pelo menos seis átomos de carbono entre as funções ácidas;

os símbolos A e B são idênticos ou diferentes e representam, cada um, um átomo de hidrogénio ou um radical metilo, etilo ou isopropilo;

os símbolos X e Y são idênticos ou diferentes e representam, cada um, um átomo de hidrogénio ou um radical metilo; e

o símbolo q representa um número inteiro compreendido entre 0 e 6.

O radical do ácido tereftálico ou os radicais dos ácidos tereftálico e isoftálico, quando se trata de uma mistura, encontram-se na macromolécula de preferência em quantidade aproximadamente estequiométrica em relação ao radical da diamina ciclo-alifática praticamente da ordem de 1/0,90 a 1/1,10. Além disso, nesta mesma macromolécula, os segmentos alifáticos aminados constituídos por resíduos da lactama e do aminoácido correspondente e/ou dos sais alifáticos ou das misturas equimolares de diaminas e diácidos representam 20 a 60% em peso e, de preferência, 30 a 50% em peso da macromolécula.

Um tal produto apresenta o interesse de possuir um fraco poder de absorção de água. Além disso, este produto apresenta uma menor capacidade de absorção de dissolventes clorados e sobretudo de gasolina contendo álcool do que os produtos actualmente conhecidos. Verificou-se, além disso, que este produto possui uma temperatura de transição vítrea (T_g) superior à dos produtos que contêm menos do que 50% de ácido tereftálico.

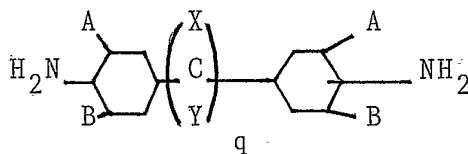
A poliamida termoplástica transparente de acordo com a presente invenção é preparada em duas fases. Na primeira fase, prepara-se um oligômero fazendo reagir o diácido, ácido tereftálico ou uma sua mistura com mais de 50% em moles de ácido tereftálico e de ácido isoftálico, com uma lactama que possui pelo menos sete átomos de carbono na sua molécula ou o ómega-aminoácido correspondente ou ainda a combinação equimolecular de um ou diversos compostos alifáticos de diaminas com um

ou vários ácidos dicarboxílicos que possuem respectivamente pelo menos seis e quatro átomos de carbono entre as funções aminas e ácidos carboxílicos das suas moléculas. Na segunda fase, faz-se reagir o oligômero diácido assim formado com uma diamina ciclo-alifática, em uma quantidade de preferência aproximadamente estequiométrica.

As lactamas ou os ômega-aminoácidos utilizados neste processo possuem pelo menos sete átomos de carbono, mas, de preferência, nove a doze átomos de carbono. Entre eles, pode citar-se, a título de exemplo, a dodecalactama, a undecanolactama, a lauril-lactama, o ácido 10-aminodecanóico, o ácido 11-amino-undecanóico, o ácido 12-aminododecanóico.

A combinação equimolecular de composto alifático de diamina e de ácido dicarboxílico pode apresentar-se sob a forma simples de mistura. Ela pode igualmente apresentar-se sob a forma de sal depois da reacção em solução dos componentes. Nesta combinação, pode utilizar-se, por exemplo, a hexametileno-diamina, a 2,2,4-trimetil-hexametileno-diamina e/ou a 2,4,4-trimetil-hexametileno-diamina, a dodecametileno-diamina, o ácido adípico, o ácido azelaico, o ácido sebácico e o ácido 1,12-dodecanodióico.

As diaminas ciclo-alifáticas utilizáveis possuem a fórmula geral



na qual

os símbolos A e B, idênticos ou diferentes, represen

tam, cada um, um átomo de hidrogénio ou um radical metilo, etilo ou isopropilo;

os símbolos X e Y, idênticos ou diferentes, representam, cada um, um átomo de hidrogénio ou um radical metilo; e

o símbolo q representa um número inteiro compreendido entre 0 e 6.

Entre estas diaminas, podem citar-se como exemplos: o bis-(3-metil-4-amino-ciclo-hexil)-metano, o 2,2-bis-(4-amino-ciclo-hexil)-propano, o bis-(3-metil-4-amino-5-etil-ciclo-hexil)-metano, o 1,2-bis-(4-amino-ciclo-hexil)-etano, o 2,2'-bis-(3-metil-4-amino-ciclo-hexil)-propano, o bis-(4-amino-ciclo-hexil)-metano. As diaminas ciclo-alifáticas podem ser utilizadas sob a forma de mistura e, em particular, sob a forma de mistura de isómeros.

Na primeira fase da reacção, prepara-se o oligómero do diácido por condensação do ácido tereftálico ou da sua mistura com ácido isoftálico com o composto aminado. Da maneira habitual, a reacção efectua-se num reactor sob atmosfera inerte e/ou sob pressão, mantendo os reagentes, de preferência sob agitação, a uma temperatura compreendida entre 200° e 320° C e de preferência compreendida entre 260° e 310° C. A reacção efectua-se geralmente durante uma a cinco horas, sob pressão atmosférica ou sob uma pressão máxima de 30 bars. A quantidade de composto aminado utilizada está compreendida entre 0,5 e 10 moles e, melhor ainda, entre 0,8 e 2 moles por mole de ácido tereftálico ou por mole de mistura de ácidos tereftálicos.

co e isoftálico.

Na segunda fase, adiciona-se, sob pressão atmosférica, ao oligômero do diácido formado a diamina ciclo-alifática que se faz reagir a uma temperatura compreendida entre 200° e 350° C e, melhor, entre 250° e 310° C. A reacção efectua-se, geralmente, sob uma atmosfera inerte, durante uma a seis horas, sob vazio e/ou à pressão atmosférica e/ou sob a pressão máxima de 20 bars. As relações molares empregadas entre o oligômero diácido/diamina ciclo-alifática estão compreendidas entre 1/0,90 e 1/1,10.

Nesta segunda fase, podem ser vantajosamente utilizados catalizadores de poliamidificação conhecidos, tais como os ácidos fosfórico e hipofosforoso. Nesta fase, não se exclui também a adição de um complemento de ácido tereftálico e/ou de ácido isoftálico, na medida em que a quantidade de ácido tereftálico existente no polímero em relação à soma dos ácidos tereftálico e isoftálico seja superior a 50%.

É igualmente possível, nesta segunda fase, adicionar ao meio reaccional os aditivos habituais das poliamidas, tais como agentes estabilizantes contra a acção da luz e/ou contra a açção do calor, corantes, azulantes ópticos, agentes plastificantes, agentes de desmoldação, agentes de ignifugação e outros.

As poliamidas de acordo com a presente invenção podem igualmente ser misturadas com outros materiais termoplásticos, de que se citam de maneira particular outras homopoliamidas ou copoliamidas. Estes constituintes são adicionados em uma quantidade apropriada para formar apenas de 0 a 50% em massa da liga obtida. A mistura pode realizar-se, por exemplo, por malaxagem no estado fundido de uma mistura de granulados.

Podem utilizar-se, por exemplo, como poliamida suplementar, a poli-(lauril-lactama), poli-(hexametileno-adipamida) ou a poli-(caprolactama-colauril-lactama).

Os exemplos seguintes ilustram a invenção sem no en tanto a limitarem.

Nestes Exemplos:

- a viscosidade inerente das poliamidas é determi nada a 20° C, a partir de uma solução de 0,5 grama de produto em 100 gramas de metacresol. É expressa em decilitro por grama (dl.g^{-1});

- a temperatura de transição vítrea (Tg) é determi nada por análise térmica diferencial (aparelho Perkin Elmer DSC-4), com uma velocidade de aquecimento igual a 20° C por mi nuto;

- as absorções de dissolvente clorado e de gasolina que contém 3% de metanol e 2% de butanol terc. (gasolina M3B2) são medidas pela variação de massa de cinco amostras com a espessura de 2 mm e de massa igual a cerca de 1 grama, mergulhadas nos líquidos;

- a massa molar média Mn é avaliada de acordo com a dosagem potenciométrica dos agrupamentos ácidos e aminas re siduais;

- a opacidade, ou relação de contraste, assim como a percentagem da luz transmitida ou reflectida ao comprimento de onda de 460 nm, são medidas com uma máquina Spectro Sen sor II de Applied Color System Inc., de acordo com o método preconizado pelo construtor;

- a estabilidade à água em ebulição corresponde ao

número de dias de imersão de placas ao fim dos quais elas se tornam opacas.

EXEMPLO 1

Em um autoclave de aço inoxidável de 90 litros de capacidade, munido de agitador de âncora, de um sistema de aquecimento de dupla camisa com circulação de óleo, de uma entrada e de uma saída de gás inerte, de uma válvula de expansão, de uma válvula de fundo para recolher o produto da reação, introduzem-se 21,7 quilogramas de lauril-lactama sólida, 8,7 quilogramas de ácido tereftálico e 3,6 quilogramas de água. Depois de se ter purgado o reactor utilizando ciclos repetidos de pressão e depressão de gás inerte, aquece-se a mistura a 300° C no decurso de cem minutos, sob agitação a 53 rotações por minuto e é mantida durante setenta e cinco minutos a esta temperatura. Estando as válvulas do reactor fechadas, estabelece-se uma pressão autogênea igual a 30 bars. Diminui-se então progressivamente a pressão, abrindo ligeiramente a válvula de expansão até à pressão atmosférica, durante sessenta minutos, e prossegue-se a reação durante ainda mais quinze minutos sob varrimento com azoto. Interrompe-se a agitação e deixa-se escoar pela válvula do fundo o produto fundido para dentro de um saco onde solidifica. Recolhem-se 28,5 quilogramas de oligômero de $\overline{Mn} = 644$, contendo 0,14% em peso de lauril-lactama residual.

Introduzem-se 40,0 gramas de oligômero precedente e 13,7 gramas de bis-(4-amino-ciclo-hexil)-metano em um reactor de vidro de 100 centímetros cúbicos de volume útil, munido de

agitador de âncora de vidro, de uma tubuladura para admissão de azoto e de um refrigerante. Depois de se ter purgado o reactor com azoto, mergulha-se num banho de óleo a 240° C. Quando a mistura de reagentes estiver fundida, inicia-se a agitação e eleva-se a temperatura até 280° C durante quarenta minutos. Prossegue-se então a reacção durante uma hora a esta temperatura e depois interrompe-se a agitação e o aquecimento, fazendo sair o reactor do banho termostático. Obtêm-se, após arrefecimento, 48 gramas de um polímero transparente de $T_g = 111,4^\circ\text{C}$ e de viscosidade inerente = $1,11 \text{ dl.g}^{-1}$.

EXEMPLO 2

Fazem-se reagir 53,25 gramas do oligômero do Exemplo 1 com 20,80 gramas de bis-(3-metil-4-amino-ciclo-hexil)-metano. Os reagentes são mantidos sob agitação e sob atmosfera inerte durante uma hora, entre 240° e 280° C e depois durante quarenta minutos a 280° C e durante vinte minutos a 290° C.

Obtêm-se, após arrefecimento, 65 gramas de uma poliamida transparente de $T_g = 119^\circ\text{C}$ e de viscosidade inerente = $0,90 \text{ dl.g}^{-1}$.

EXEMPLO 3

Em um reactor de vidro idêntico ao do Exemplo 1, fazem-se reagir 45,7 gramas do oligômero do Exemplo 1, 21,1 gramas de bis-(4-amino-ciclo-hexil)-metano, 1,5 gramas de ácido tereftálico e 2,5 gramas de ácido isoftálico. Os reagentes são mantidos sob agitação e sob atmosfera inerte durante dez minutos a uma temperatura compreendida entre 200° e 240° C, depois

durante trinta minutos entre 240° e 280° C e depois durante trinta minutos entre 280° e 300° C e, finalmente, durante quinze minutos a 300° C.

Após arrefecimento, recolhem-se 55 gramas de uma poliamida transparente de $T_g = 128^\circ \text{C}$ e de viscosidade intrínseca $\eta_{\text{int}} = 1,06 \text{ dl.g}^{-1}$.

EXEMPLO 4

Em um reactor de policondensação de vidro com 100 centímetros, munido de agitador de âncora de vidro, de uma tubuladura para admissão de azoto e de refrigerante, fazem-se reagir 12,8 gramas de 1,6-diamino-hexano, 16,1 gramas de ácido adípico e 16,6 gramas de ácido tereftálico.

O reactor, varrido por uma corrente de azoto, é colocado num banho a 240° C. Inicia-se a agitação depois de vinte e dois minutos e faz-se então subir a temperatura para 260° C durante cinco minutos; mantém-se igual a este valor durante vinte minutos e depois sobe-se até 280° C no decurso de seis minutos. Decorridos vinte e cinco minutos de reacção a esta temperatura, deixa-se arrefecer o produto.

O oligómero diácido assim obtido tem um peso molecular $\overline{M}_n$ igual a 412.

Fazem-se reagir 32,36 gramas de oligómero anteriormente referido com 19,28 gramas de bis-(3-metil-4-amino-ciclo-hexil)-metano. Os reagentes são mantidos sob agitação e sob atmosfera inerte durante sessenta minutos a uma temperatura compreendida entre 240° e 300° C e depois durante setenta minutos a 300° C.

Recolhe-se uma poliamida transparente com $T_g = 153^\circ \text{C}$ e de $\overline{M}_n = 10600$.

EXEMPLO 5

5,8 quilogramas de oligômero do Exemplo 1, 4 quilogramas de bis-(3-metil-4-aminó-ciclo-hexil)-metano, 760 gramas de ácido tereftálico, 380 gramas de ácido isoftálico e 8,5 centímetros cúbicos de ácido fosfórico puro são colocados em um reactor de aço inoxidável, semelhante ao descrito no Exemplo 1, mas de capacidade igual a 40 litros e agitado a 30 rotações por minuto.

Depois de se ter purgado o reactor com um gás neutro, aquece-se o seu conteúdo, sob agitação a 30 rotações por minuto, até uma temperatura de 200°C durante setenta e cinco minutos.

Em seguida, eleva-se progressivamente a temperatura até 255°C durante três horas.

Efectua-se, em seguida, uma expansão progressiva de 13 bars até à pressão atmosférica durante cinquenta minutos. Eleva-se simultaneamente a temperatura até 281°C . Prossegue-se a policondensação durante vinte minutos sob varrimento com azoto, passando a temperatura para 287°C . Após cinquenta minutos de repouso, o produto é submetido a extrusão e granulado.

As propriedades do produto obtido estão indicadas no Quadro seguinte.

EXEMPLO 6

No autoclave de policondensação do Exemplo 5, colocam-se 9,2 quilogramas de lauril-lactama, 4,35 quilogramas de ácido tereftálico e 1,45 quilograma de ácido isoftálico. Os reagentes são aquecidos de 20° até 310° C durante uma hora, sob agitação e em atmosfera neutra. Atinge-se então uma pressão autogênea de 1,5 bars. Mantêm-se estas condições reacionais durante noventa minutos. Efectua-se então uma expansão até à pressão atmosférica durante cinco minutos. A reacção prossegue durante quinze minutos sob varrimento com azoto e recolhem-se, pela válvula de fundo, cerca de 13 quilogramas de um oligômero de $\overline{Mn} = 459$.

Em um autoclave de aço inoxidável de capacidade igual a 40 litros, semelhante ao utilizado no Exemplo 5, fazem-se reagir 7,693 quilogramas de oligômero anterior com 230 gramas de ácido tereftálico, 77 gramas de ácido isoftálico, 4,66 quilogramas de bis-(3-metil-4-amino-ciclo-hexil)-metano e 24 gramas de uma solução aquosa de ácido hipofosforoso a 50%.

Os reagentes são mantidos sob agitação e sob atmosfera inerte.

A temperatura é elevada progressivamente até 270° C no decurso de cento e quarenta e cinco minutos e mantida a este valor durante trinta minutos. Efectua-se em seguida uma expansão durante cento e cinco minutos de 19,5 para 0,5 bar, aumentando simultaneamente a temperatura até 300° C. Interrompe-se então a agitação e o produto é recolhido pela válvula de fundo e granulado.

As propriedades do produto assim obtido estão indicadas no Quadro seguinte.

EXEMPLO 7

No autoclave de policondensação utilizado no Exemplo 5, introduzem-se 4,735 quilogramas de lauril-lactama, 2,99 quilogramas de ácido tereftálico e 0,23 quilograma de ácido isoftálico. Uma vez purgado o reactor com azoto, aquece-se o seu conteúdo sob agitação até 310° C durante noventa minutos e mantém-se durante noventa minutos a esta temperatura. O oligômero diácido contido no reactor é então arrefecido até 280° C, estabelecendo-se a pressão interna de 1,5 bars. Liga-se, através da válvula de expansão, um recipiente de 10 litros, de aço inoxidável, que contém 4,78 quilogramas de bis-(3-metil-4-amino-ciclo-hexil)-metano líquido, à temperatura ambiente e 24 gramas de uma solução aquosa a 50% de ácido hipofosforoso. Pressuriza-se o recipiente a 8 bars por meio de azoto. A diamina e o ácido hipofosforoso são introduzidos por abertura da válvula de expansão do autoclave. A válvula é então novamente fechada e o sistema de introdução desmontado. A temperatura do meio reaccional, após uma diminuição até 240° C quando da introdução da diamina, é novamente elevada para 265° C durante trinta e cinco minutos. A pressão no autoclave estabelece-se então igual a 19 bars. Mantém-se a essa pressão durante noventa minutos e depois deixa-se voltar até à pressão atmosférica durante cento e vinte minutos, com aumento simultâneo da temperatura do meio reaccional até 300° C. Interrompe-se a agitação e recolhe-se o polímero depois de dez minutos.

As propriedades do produto transparente assim obtido estão indicadas no Quadro seguinte.

EXEMPLO 8

Em um autoclave semelhante ao do Exemplo 5, introduzem-se 4,735 quilogramas de lauril-lactama, 5,155 quilogramas de ácido tereftálico, 0,165 quilogramas de ácido isoftálico e 0,7 quilograma de água. Os reagentes são mantidos sob agitação e sob atmosfera inerte. Aquecem-se os reagentes, com o reator fechado, até 265° C durante cento e cinco minutos. Mantém-se a pressão resultante de 19 bars durante noventa minutos e depois diminui-se até à pressão atmosférica durante noventa minutos, com aumento simultâneo da temperatura para 285° C. Introduzem-se então pelos mesmos meios que no Exemplo 7, 5,01 quilogramas de bis-(3-metil-4-amino-ciclo-hexil)-metano líquido a 25° C e 12 gramas de ácido fosfórico puro. Aquece-se a mistura reaccional a 270° C durante quarenta minutos e mantém-se a pressão de 20 bars durante noventa minutos e depois reduz-se para a pressão atmosférica durante cento e dez minutos com aumento simultâneo da temperatura até 294° C. O produto é seguidamente submetido a extrusão e granulado.

As propriedades do polímero assim obtido estão indicadas no Quadro seguinte.

EXEMPLO 9 (comparativo)

Em um autoclave semelhante ao empregado no Exemplo 5, introduzem-se 4,735 quilogramas de lauril-lactama, 0,166 quilograma de ácido tereftálico, 3,154 quilogramas de ácido isof

tálico, 5,006 quilogramas de bis-(3-metil-4-amino-ciclo-hexil)-metano e 24 gramas de uma solução aquosa de ácido hipofosforoso a 50%. Os reagentes são mantidos sob agitação e sob atmosfera inerte, são aquecidos, depois do reactor fechado, até uma temperatura de 255° C e uma pressão de 18,5 bars durante cento e trinta e cinco minutos. Mantém-se a esta pressão durante cento e oitenta minutos, aumentando a temperatura progressivamente até 270° C em virtude da condensação da água nas paredes frias do aparelho. Reduz-se então a pressão até à pressão atmosférica durante cento e vinte minutos com aumento simultâneo da temperatura até 300° C. Mantém-se a mistura reaccional durante dez minutos sob agitação e varrimento de azoto e depois submete-se a extrusão e granula-se.

As propriedades deste polímero transparente estão indicadas no Quadro seguinte.

EXEMPLO 10 (comparativo)

Este Exemplo ilustra a preparação, numa única operação, de um polímero de composição de acordo com a presente invenção.

Em um autoclave, policondensa-se, de acordo com o método descrito no Exemplo 9, 4,735 quilogramas de lauril-lactama, 3,154 quilogramas de ácido tereftálico, 0,166 quilogramas de ácido isoftálico, 5,006 quilogramas de bis-(3-metil-4-amino-ciclo-hexil)-metano e 24 gramas de uma solução aquosa a 50% de ácido hipofosforoso.

O polímero assim obtido tem um aspecto leitoso e não é transparente.

As suas propriedades estão indicadas no Quadro seguinte.

QUADRO

Exemplo Número	Relação molar L12/TA/IA/BMACM	dl.g ⁻¹	Mn	Tg. °C	% de absorção		Opaci- dade	Trans- missão a 460 nm %	Estabilidade a água em ebulição em dias
					Gasolina M3B2 8 dias	Dicloro- metano 8 dias			
5	1,36/0,86/0,14/1,05	1,30	17020	159,7	23,2	53,0	13,0	83,7	3
6	1,20/0,75/0,25/1,05	1,17	11250	157,6	25,9	53,1	14,0	82,1	6
7	1,24/0,93/0,07/1,05	1,05	9900	156,8	21,3	53,8	14,9	80,5	>6
8	1,20/0,95/0,05/1,05	1,04	10200	160,4	20,0	55,4	14,8	81,2	>6
Exemplo Compara- tivo Número									
9	1,20/0,05/0,95/1,05	1,00	11330	151,2	31,8	67,3	14,0	83,2	2
10	1,20/0,95/0,05/1,05	0,92	9280	156,4	23,9	53,1	18,0	69,7	2

L12 = lactama 12

TA = ácido tereftálico

IA = ácido isoftálico

BMACM = bis-(3-metil-4-amino-ciclo-hexil)-metano.

$$\left[\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{Z}-\text{C}(=\text{O}) \right]_m \text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{A}, \text{B})-\text{C}(\text{X}, \text{Y})_q-\text{C}_6\text{H}_2(\text{A}, \text{B})-\text{NH}-\left[\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{NH} \right]_{\text{Z}'}-\left[\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH} \right]_p \text{Y}_1$$
$$\left[\text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) \right]_{\text{m}} - \text{NH} - \text{Z} - \left[\text{C}(=\text{O}) \right]_{\text{m}'} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4(\text{A}, \text{B}) - \text{C}(\text{X}, \text{Y})_q - \text{C}_6\text{H}_4(\text{A}, \text{B}) - \text{NH} - \left[\text{C}(=\text{O}) - \text{Z}' \right]_{\text{m}''} - \text{NH} - \left[\text{P} \right]_{\text{y}_2}$$
$$\frac{y_1}{y_1 + y_2} > 0,5$$

os símbolos m , p , m' e p' representam números inteiros iguais ou maiores do que 0 com a condição de

$$\left[\frac{y_1}{y_1 + y_2} (m + p) \right] + \left[\frac{y_2}{y_1 + y_2} (m' + p') \right]$$

estar compreendida entre 0,5 e 10, considerada estatisticamente sobre a macromolécula,

os símbolos Z e Z', idênticos ou diferentes, representam ou um segmento de polimetileno $\{CH_2\}_n$, em que o símbolo n representa um número igual ou maior do que 6 e, de preferência, compreendido entre 8 e 11, ou uma sequência que contém uma função amida resultante da condensação de uma diamina alifática que contém pelo menos 6 átomos de carbono entre as funções amina com um ácido dicarboxílico alifático que contém, pelo menos, 4 e, de preferência, pelo menos 6 átomos de carbono entre as funções ácidas,

os símbolos A e B, iguais ou diferentes, representam, cada um, um átomo de hidrogênio ou um radical metilo, etilo ou isopropilo,

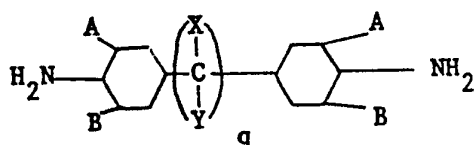
os símbolos X e Y, idênticos ou diferentes, representam, cada um, um átomo de hidrogênio ou um radical metilo e o símbolo q representa um número inteiro compreendido entre 0 e 6,

por reacção com uma diamina cicloalifática do produto da reacção de ácido tereftálico ou de uma mistura de ácidos tereftálico e isoftálico com uma lactama, um ômega-aminoácido ou a combinação de uma ou várias diaminas alifáticas e de um ou vários ácidos

dicarboxílicos, caracterizado pelo facto de, em uma primeira fase, se fazer reagir o ácido tereftálico ou uma mistura de ácidos tereftálico e isoftálico contendo mais de 50 % em moles de ácido tereftálico com uma lactama que possui pelo menos 7 átomos de carbono, ou um ômega-aminoácido ou ainda a combinação equimolecular de uma ou várias diaminas que possuem pelo menos 6 átomos de carbono entre as funções aminas com um ou vários ácidos dicarboxílicos que possuem pelo menos 4 átomos de carbono entre as funções dos ácidos carboxílicos e, em uma segunda fase, se fazer reagir o diácido oligomérico assim obtido com a diamina cicloalifática.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de, na primeira fase, a quantidade de lactama, de aminoácido ou de mistura de diamina e de diácido empregada estar compreendida entre 0,5 e 10 moles por mole de ácido tereftálico ou de mistura de ácidos.

3.- Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo facto de a diamina cicloalifática possuir a fórmula geral



na qual

os símbolos A e B, iguais ou diferentes, representam, cada um, um átomo de hidrogénio ou um radical metilo, etilo ou isopropilo,

os símbolos X e Y, iguais ou diferentes, representam, cada um, um átomo de hidrogénio ou um radical metilo,

o símbolo q representa um número inteiro compreendido entre 0 e 6.

4.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de as proporções molares di-ácido oligomérico/diamina cicloalifática empregados na segunda fase estarem compreendidas entre 1/0,90 e 1/1,10.

5.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o quociente entre o radical do ácido tereftálico ou dos radicais da mistura dos ácidos tereftálico e isoftálico e o radical da diamina cicloalifática estar compreendido entre 1/0,90 e 1/1,10.

6.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 ou 5, caracterizado pelo facto de os segmentos alifáticos representarem, em peso, 20 a 60 % da macromolécula.

Lisboa, 19 de Outubro de 1988

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

[Handwritten signature]

R E S U M O

"Processo para a preparação de poliamidas transparentes"

A invenção refere-se a poliamidas termoplásticas transparentes com a estrutura constituída por radicais de diamina cicloalifática, de lactama contendo pelo menos 7 átomos de carbono, ou do aminoácido correspondente, e de ácido tereftálico ou de uma mistura de ácidos tereftálico e isoftálico contendo mais de 50 % de ácido tereftálico.

Estas poliamidas preparam-se por reacção, numa primeira fase, da lactama ou do composto aminoácido com o ácido tereftálico ou com a mistura de ácidos tereftálico e isoftálico e, em uma segunda fase, do oligómero diácido obtido com a diamina cicloalifática.

Lisboa, 19 de Outubro de 1988

Deposito Oficial do Proprietário da Invenção

