



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) PI0710332-8 A2



(22) Data de Depósito: 26/04/2007
(43) Data da Publicação: 09/08/2011
(RPI 2118)

(51) Int.CI.:
C08G 73/00 2006.01
C08G 73/08 2006.01
C08G 73/22 2006.01

**(54) Título: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE
UM COPOLIOXADIAZOL RANDÔMICO**

(30) Prioridade Unionista: 01/05/2006 US 11/414,959

(73) Titular(es): E.I. DU Pont de Nemours And Company

(72) Inventor(es): Harry Lee Smith Jr, Kiu-Seung Lee

(74) Procurador(es): Priscila Penha de Barros Thereza

(86) Pedido Internacional: PCT US2007010028 de 26/04/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/133408de 22/11/2007

**(57) Resumo: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM
COPOLIOXADIAZOL RANDÔMICO.** A presente invenção se refere a
uma preparação do copolímero de polioxadiazol randômico pela
reação de uma mistura de óleo, sulfato de hidrazina, ácido tereftálico e
ácido isoftálico, o melhoramento requer a adição de óleo em mais de
uma etapa.



“PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM COPOLIOXADIAZOL RANDÔMICO”

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção está direcionada à preparação de um
5 copolímero de polioxadiazol e os artigos resultantes.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

O documento GB 1.303.409 descreve a preparação dos poli-
1,3,4-oxadiazóis pela reação dos ácidos carboxílicos para-orientados com os
sais de hidrazina em ácido clorossulfônico em uma temperatura acima de 50°
10 C.

O documento DE 3.620.022 A1 descreve a preparação do
polifeníleno-1,3,4-oxadiazol, que são levemente coloridos ou incolores com um
baixo teor de grupos funcionais hidrazina.

O documento DD 296.277 A5 descreve a preparação do 1,3,4-
15 oxadiazóis pela reação dos ácidos carboxílicos com a hidrazina ou os sais de
hidrazina, ácidos carboxílicos com hidrazidas de ácido carboxílico, hidrazidas
diacil, ácidos dicarboxílicos e/ou derivados de ácidos carboxílicos com
hidrazina e/ou sais de hidrazina em ácido sulfúrico e em um agente de
condensação.

20 Existe uma necessidade por um processo alternativo de
preparação de um copolímero de polioxadiazol e seu artigo resultante.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

A presente invenção está direcionada a um processo para a
preparação de um polímero de copolioxadiazol randômico pela reação de uma
25 mistura de óleo, sulfato de hidrazina, ácido tereftálico e pelo menos um diácido
aromático para-orientado adicional com o óleo adicionado em pelo menos duas
etapas separadas.

Em uma primeira etapa da reação, a quantidade de óleo presente

com sulfato de hidrazina e o ácido tereftálico e os ácidos adicionais é insuficiente para formar o copolímero de polioxadiazol randômico. Apenas em uma etapa subsequente está a quantidade final do óleo adicionado para completar o procedimento da reação.

5 O copolímero de polioxadiazol randômico formado em um óleo multietapa possui, de preferência, uma solução de baixa viscosidade em uma alta concentração do polímero, tal como um intervalo de viscosidade que fornece extrusão estável em um artigo resultante. Um exemplo de um intervalo de viscosidade é 750 a 2000 Poise em uma concentração do copolímero de 8 a
10 15% em peso. É considerado que o copolímero resultante melhorou as características de fiação devido à maior concentração dos sólidos na solução para fiação.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Em uma primeira etapa inicial, uma quantidade insuficiente de óleo, isto é, de trióxido de enxofre (SO_3) está presente na mistura da reação calculado na base dos componentes remanescentes do sulfato de hidrazina, ácido tereftálico e pelo menos um diácido aromático *para*-orientado adicional na formação do copolímero de polioxadiazol. A quantidade de trióxido de enxofre (SO_3) a partir do óleo está presente em uma primeira etapa da reação em uma quantidade não maior do que 3 equivalentes molares com base no número de mols da hidrazina. Em geral, a quantidade de trióxido de enxofre (SO_3) está presente em um intervalo de 2 equivalentes molares a 3 equivalentes molares com base do número de mols da hidrazina. Em comparação, a quantidade de trióxido de enxofre para completar a reação está, 20 em geral, no intervalo de 5 a 6 equivalentes molares de trióxido de enxofre (SO_3) com base nos mols de hidrazina.
25

Os diácidos aromáticos *para*-orientados adicionais apropriados incluem, mas não estão limitados a, 4,4'-oxibis(ácido benzóico), ácido 4,4'-

azobenzenodicarboxílico, ácido 4,4'-stilbenodicarboxílico, ácido 1,4'-fenilenodiácrílico, ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico e ácido 4,4'-bifenildicarboxílico.

A temperatura em que os componentes remanescentes do sulfato de hidrazina, do ácido tereftálico e do(s) diácido(s) aromático(s) para-orientado(s) adicional(is) são misturados para formar a solução da reação pode variar o que, por sua vez, irá determinar o grau de aleatoriedade do copolímero final.

Tipicamente, o sulfato de hidrazina expresso como hidrazina está presente em uma quantidade de 95 a 100% em mol em comparação ao número total de mols do ácido tereftálico e do(s) diácido(s) aromático(s) para-orientado(s) adicional(is). Por razões ambientais, um excesso de hidrazina não é desejável devido à reatividade e à toxicidade ambiental da hidrazina. Outros pesquisadores utilizaram um excesso de hidrazina para obter alta viscosidade inerente com um exemplo sendo o Acta Polymer, 43, 343 – 347 (1992) da Figura 1.

Tipicamente, as quantidades do ácido tereftálico e do(s) diácido(s) aromático(s) para-orientado(s) adicional(is) estão presentes em uma quantidade de 65 a 90% em mol e de 35 a 10% em mol, respectivamente, com base no número total de mols dos dois ácidos.

Os componentes do sulfato de hidrazina, ácido tereftálico e do(s) diácido(s) aromático(s) para-orientado(s) adicional(is) são, tipicamente, combinados na forma sólida e totalmente misturados antes da primeira adição do óleo em uma quantidade não superior a 3 equivalentes molares do trióxido de enxofre (SO_3) com base em mols de hidrazina.

É preferível controlar a temperatura do óleo até todos os reagentes terem dissolvido. A temperatura deve, de preferência, ser mantida não superior a 50° C, de maior preferência, não superior a 35° C. Um exemplo

da adição e da dissolução é de cerca de 25º C com relação ao percurso de cerca de 10 a 20 minutos. Acredita-se que pela manutenção desta temperatura, que uma distribuição mais aleatória das unidades repetidas é obtida na cadeia polimérica final que resulta em propriedades aprimoradas.

5 Seguinte à dissolução de todos os componentes, a solução, tipicamente, é aquecida em um intervalo de 100 a 150º C. De preferência, a solução é aquecida em um intervalo de 110 a 130º C. A solução é convencionalmente agitada até a viscosidade da solução atingir o platô. Tipicamente, a viscosidade máxima ocorre após cerca de 30 a 75 minutos de
10 aquecimento. A esta solução é adicionado um óleo adicional contendo cerca de 2 equivalentes de SO₃ com base no número de mols da hidrazina. Três equivalentes de SO₃ precisam reagir para completar a reação. Tipicamente, cerca de 5 equivalentes são utilizados devido ao equilíbrio da fase vapor do SO₃ durante a reação. Tipicamente, a solução é agitada e aquecida em um
15 intervalo de 100 a 150º C, de preferência, em um intervalo de 110 a 140º C até um segundo platô da viscosidade ser atingido. Tipicamente, a segunda viscosidade máxima ocorre após cerca de 80 a 150 minutos de aquecimento. A solução é então resfriada à temperatura ambiente e o polímero precipitado, tal como pela adição de um excesso de água. O copolímero é coletado e seco.

20 Embora o processo acima tenha sido descrito em duas etapas, entende-se que está dentro do escopo da presente invenção empregar uma ou mais etapas adicionais. De modo ilustrativo, ao invés de uma única adição do óleo para completar a formação do copolímero na segunda etapa, diversas adições do óleo podem ser empregadas para completar a formação do
25 copolímero.

Para ilustrar adicionalmente a presente invenção, o seguinte exemplo é fornecido. Todas as porcentagens estão em peso, salvo indicações em contrário. No exemplo, a viscosidade inerente é expressa como uma

proporção do logaritmo natural da viscosidade relativa para a concentração da massa do polímero conforme medido com relação a uma solução de 0,5 g do polímero em 100 ml de ácido sulfúrico concentrado a 25º C. A viscosidade relativa é uma proporção da viscosidade do polímero na solução a aquela do solvente expressa como tempo de efluxo da solução dividido pelo tempo de efluxo do solvente em temperatura constante.

EXEMPLOS

Um copolímero de polioxadiazol foi preparado pela mistura de 86,885 gramas (0,6677 mols) de hidrazina de sulfato de hidrazina sólido, 10 105,12 gramas (0,6327 mols) de ácido tereftálico sólido e 9.000 gramas (0,0333 mols) de ácido azobenzeno-4,4'-dicarboxílico sólido foram misturados e combinados em um misturador por 30 min. A esta mistura combinada de sólidos, foi realizada uma primeira adição de 30% de óleo, 534 gramas de óleo (2,001 mols de SO₃) a 25º C.

15 A mistura foi agitada mecanicamente a 25º C por 15 minutos para dissolver os sólidos e formar uma solução. A solução foi então aquecida a 120º C com agitação mecânica até um torque constante (viscosidade constante) ser observado no misturador (60 minutos).

20 A esta solução, foi realizada uma segunda adição de 30% de óleo, 611 gramas de óleo (2,290 de SO₃) a 130º C. A temperatura foi mantida a 130º C por 2 horas até a viscosidade da solução atingir um platô. A solução foi então resfriada à temperatura ambiente.

25 Uma pequena amostra foi removida da solução resfriada e adicionada em água a 0º C para precipitar o polímero. O polímero foi lavado com água até ser atingido um pH neutro. O polímero foi seco em vácuo e foi medida uma viscosidade inerente de 2,12.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM COPOLIOXADIAZOL RANDÔMICO, a partir de uma mistura contendo de óleo, sulfato de hidrazina, ácido tereftálico e ácido isoftálico, em que o melhoramento 5 compreende a adição de óleo em mais de uma etapa, que compreende:

(a) combinar o óleo, o sulfato de hidrazina, o ácido tereftálico e, pelo menos, um diácido aromático para-orientado adicional, em que o trióxido de enxofre a partir do óleo está presente em uma quantidade não superior a 3 equivalentes molar com base no número de mols da hidrazina;

10 (b) uma nova adição de óleo.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que na etapa (a), uma quantidade do trióxido de enxofre a partir do óleo não é superior a 3 equivalentes molares com base no número de mols de hidrazina.

3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 2, em que dita 15 quantidade está em um intervalo de 2 a 3 equivalentes molares.

4. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que a quantidade total do trióxido de enxofre está em um intervalo de 5 a 6 equivalentes molares com base nos mols da hidrazina.

5. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que o 20 sulfato de hidrazina expresso como hidrazina está presente em uma quantidade de 95 a 100% em mol em comparação a um número total de mols do ácido tereftálico e pelo menos um diácido aromático para-orientado adicional.

6. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que o 25 ácido tereftálico e pelo menos um diácido aromático para-orientado adicional estão presentes em uma quantidade de 65 a 90% em mol e de 35 a 10% em mol, respectivamente.

7. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, com uma

temperatura do óleo não superior a 50º C durante a dissolução.

8. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 7, com uma temperatura da solução em um intervalo de 100 a 150º C seguinte à dissolução.

5 9. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que o óleo é adicionado em mais de duas etapas.

10 10. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que o diácido aromático para-orientado adicional compreende o 4,4'-oxibis (ácido benzóico).

10 11. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que o diácido aromático para-orientado adicional compreende o ácido 4,4'-azobenzenodicarboxílico.

15 12. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que em que o diácido aromático para-orientado adicional compreende o ácido 4,4'-stilbenodicarboxílico.

13. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que em que o diácido aromático para-orientado adicional compreende o ácido 1,4'-fenilenodiacrílico.

14. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que em que o diácido aromático para-orientado adicional compreende o ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico.

15. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que em que o diácido aromático para-orientado adicional compreende o ácido 4,4'-bifenildicarboxílico.

RESUMO**"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM COPOLIOXADIAZOL
RANDÔMICO"**

A presente invenção se refere a uma preparação do copolímero de polioxadiazol randômico pela reação de uma mistura de óleo, sulfato de hidrazina, ácido tereftálico e ácido isoftálico, o melhoramento requer a adição de óleo em mais de uma etapa.