

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 94.943

REQUERENTE: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, com sede
em D-6230 Frankfurt am Main 80, República
Federal da Alemanha

EPÍGRAFE: "Processo para a preparação de um poliéster aro-
mático na presença de agentes auxiliares da
condensação finamente divididos"

INVENTORES: Dr. Hartmut Fischer.
Dr. Arnold Schneller,

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

República Federal da Alemanha, 09 de Agosto de 1989,
sob o Nº.: P 39 26 262.6

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

"Processo para a preparação de um poliéter
aromático na presença de agentes auxilia-
res da condensação finamente divididos"

A presente invenção refere-se ao processo para a preparação de um poliéter aromático que contém os grupos $\text{-SO}_2\text{-}$ e/ou -CO- . Estes poliéteres designam-se seguidamente por poliéter-cetonas aromáticas ou por poliéter-sulfonas aromáticas, conforme for preponderante o grupo ceto ou o grupo sulfonilo.

Os poliéteres aromáticos são conhecidos como classes de polímeros valiosos com um elevado grau de propriedades. Caracterizam-se por uma elevada resistência térmica e muito boa resistência química.

Os poliéteres aromáticos podem preparar-se por meio de uma reacção de policondensação electrofílica (reacção de Friedel-Crafts) de halogenetos de ácidos aromáticos polinucleares (em que pelo menos um radical arilo tem de possuir substituintes que originem electrões), por exemplo, um cloreto de ácido fenoxi-arílico, ou por condensação de um halogeneto de diácido carboxílico com um composto aromático rico em electrões, por exemplo, um éter diarílico (pedido de patente de invenção norte-americana número US-A-3.065 205).

Uma outra possibilidade de síntese, consiste na policondensação nucleofílica de halogeno-fenóis, em que o grupo halogénico é activado por substituintes electronegativos que se encontram na

posição para ou na posição orto, ou por fenóis mononucleares ou polinucleares com derivados aromáticos di-halogenados activados. No caso da policondensação nucleófila, o agente apropriado é o ião fenolato formado a partir de fenol por actuação de agentes alcalinos (patente de invenção alemã DE-C 1 545 106 e patente de invenção canadiana CA-A 847 963).

A formação dos iões fenolato realiza-se por reacção de fenol com, por exemplo, hidróxidos de metais alcalinos e subsequente eliminação da água de reacção por destilação azeotrópica (patente de invenção alemã DE-C 1 545 106) ou também por adição de carbonatos ou bicarbonatos de metais alcalinos à mistura de condensação (patente de invenção canadiana CA-A 847 963). Como carbonatos de metais alcalinos utilizam-se, sobretudo, carbonato de potássio ou misturas de carbonato de potássio com carbonato de sódio.

Com carbonatos de potássio ou com bicarbonato de potássio, a formação do fenolato realiza-se muito rapidamente e podem obter-se dessa forma poliéteres de elevado peso molecular. Neste processo, é inconveniente a formação de partículas de gel, que excluem a utilização do poliéter na preparação de folhas. Além disso, na preparação do poliéter, há certa tendência para a formação de partículas negras (pedido de patente de invenção alemã DE-P-28 03 873).

Descreve-se, por exemplo, que a utilização isolada de carbonato de sódio ou de bicarbonato de sódio apenas se utiliza para a formação de policondensados frágeis com pequena massa molecular e má cor (patente de invenção europeia EP-B 1879). A acção inconveniente do carbonato de sódio, como base para a formação do fenolato, na síntese de poliéter-cetonas está descrita especialmente na memória descritiva desta patente e exclui-se a utilização de carbonato de sódio ou de bicarbonato de sódio sôzinhos.

Por esse motivo, verifica-se que se reivindica, numa outra publicação, uma mistura de carbonatos de metais alcalinos como base (patente de invenção alemã DE-A 28 03 873). A combinação de uma grande quantidade de carbonato de sódio com uma pequena quantidade de carbonato de potássio encurta consideravelmente o tempo de reação e aumenta nitidamente o grau de condensação final que se pode atingir em comparação com a utilização do carbonato de sódio sozinho. Além disso, reduzem-se apenas, mas não se excluem, os problemas originalmente associados com a utilização de carbonato de potássio, como o amarelecimento e a formação de partículas negras. Em concordância com a patente de invenção europeia EP-B 1879, antes citada, na patente de invenção alemã DE-A 28 03 873 descreve-se também que se podem preparar policondensados apenas com carbonato de sódio sozinho, piores no que respeita à massa molecular, resistência e cor do que os policondensados que foram preparados com carbonato de potássio ou com misturas de carbonatos de metais alcalinos. No caso de se utilizar carbonato de sódio como base, depois de vinte e uma horas de tempo de reação, a viscosidade reduzida do policondensado formado é também nitidamente menor do que no caso de se utilizar carbonato de potássio, depois de uma hora de tempo de reação.

Numa outra publicação, reivindicam-se misturas de carbonato de sódio e/ou bicarbonato de sódio com fluoreto de potássio ou halogenetos de metais superiores, como agente auxiliar da condensação (pedido de patente de invenção europeia EP-A 01 95 448). Na descrição e nos exemplos, menciona-se ou utiliza-se, no entanto, exclusivamente, carbonato de sódio e/ou carbonato de potássio com halogeneto metálico. Nada se refere nem na descrição nem nos exemplos sobre a influência do bicarbonato.

No caso da utilização adicional de fluoreto de potássio, juntamente com carbonatos, na policondensação, que deve provocar uma maior massa molecular ao fim de tempos de reacção mais curtos, depara-se com precauções relativamente ao material do vaso de reacção por causa da grande corrosividade do fluoreto de potássio.

O objectivo da presente invenção é proporcionar um processo que possibilite a preparação de poliéteres aromáticos com determinadas massa moleculares controláveis por meio das condições de realização da reacção em curtos tempos de reacção e origine a obtenção de produtos que são preponderantemente isentos de partículas de gel e não são corados.

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de um poliéter aromático por condensação dos reagentes na presença de carbonatos metálicos do primeiro grupo da Tabela Periódica de Elementos como agentes auxiliares de condensação, eventualmente na presença de um dissolvente, no qual foram introduzidos carbonatos de metais sob a forma de sais muito finamente divididos, de preferência, carbonato de sódio ou bicarbonato de sódio ou as suas misturas.

Como agentes auxiliares da condensação (base para a formação de fenolato), utiliza-se especialmente apenas carbonato de sódio, bicarbonato de sódio ou quaisquer misturas destas substâncias, que foram previamente submetidos a moagem, de maneira a obter-se uma diminuição de granulometria tal que menos do que 90% em peso possuam uma granulometria inferior a 50 micrómetros (valor de $D_{90} \leq 50$ micrómetros).

A preparação de carbonatos metálicos, como carbonato de sódio e bicarbonato de sódio, com um valor de D_{90} dos grânulos inferior a 50 micrómetros, pode realizar-se com os moínhos usuais

existentes à venda no comércio. Assim, podem utilizar-se com êxito os moíños de jacto tradicionais, como moíños de jactos em espiral, moíños de jacto em tubo oval, moíños em contrajecto, moíños de jacto em leito fluidizado ou moíños de jacto de esferas. Uma revisão geral sobre moíños e processos de moagem encontra-se, por exemplo, no livro de K. Hoffl, Zerkleinerungs - und Klassiermaschinen, (Springer Verlag, Berlim, 1986).

De acordo com as necessidades de utilização, podem utilizar-se granulometrias de diferentes valores de D_{90} . As granulometrias utilizadas dependem dos componentes que se utilizam para a realização da reacção. Enquanto na síntese de poliéter-sulfonas, por causa da maior reactividade dos monómeros, já se pode realizar a condensação com carbonato de sódio ou com bicarbonato de sódio com um valor de D_{90} igual a cerca de 50 micrómetros com êxito, a síntese de poliéter-cetonas necessita da utilização de um material mais finamente moído.

Para a síntese de poliéter-cetonas, preferem-se carbonatos ou bicarbonatos de metais com um valor de D_{90} inferior a 30 micrómetros, em especial, inferior a 20 micrómetros.

A quantidade total de carbonato é, em geral, determinada de tal maneira que, por mole de grupos hidroxilo, exista pelo menos uma mole de átomos de metal. Em muitos casos, pode aconselhar-se um excesso de carbonatos de até 20%, de modo que a quantidade total de carbonato, de acordo com a presente invenção, seja, na maior parte dos casos, de 1 a 1,2 moles de átomos de metal por mole de grupos hidroxilo.

A fortemente elevada reactividade devido à fina granulometria do carbonato possibilita não só uma nítida diminuição dos tempos de reacção, em comparação com os valores conhecidos no actual

estado da técnica, mas também, além disso, torna possível o controlo pretendido do ponto final da policondensação. Para conseguir atingir este efeito, procede-se de tal maneira que o composto de di-halogéneo exista em si próprio ou em solução e à temperatura de realização da reacção os componentes de di-hidroxi sejam adicionados com o carbonato finamente moído, na quantidade necessária, à medida que a reacção prossegue. Procedendo desta forma, evita-se um excesso de composto de di-hidroxi livre na mistura reaccional, de modo que se excluam as reacções de decomposição que se consideram como a origem das partículas de gel e da coloração da mistura reaccional. Se a estabilidade do composto de di-halogéneo à temperatura de reacção da condensação escolhida é suficientemente grande em consequência do carbonato finamente dividido, pode variar-se também consequentemente o processo de modo que, em conjunto com o composto de di-halogéneo, esteja presente o carbonato ou uma quantidade parcial do mesmo no vaso reaccional e apenas seja adicionado doseadamente o composto de di-hidroxi ou sózinho ou em mistura com a parte restante de carbonato à mistura reaccional. Todas as variantes deste processo possibilitam realizar a policondensação até um ponto final bem definido que é definido exactamente pela viscosidade do sistema e, desta forma, é possível preparar-se reprodutivelmente poliéteres com graus de condensação definidos.

Sob a expressão "poliéteres aromáticos" entendem-se polímeros que, além do átomo de oxigénio da função éter, também podem conter outros átomos e/ou grupos na cadeia principal, tais como átomos de enxofre e/ou grupos carbonilo, imino, sulfonilo e sulfóxido, assim como grupos alquilideno com um até três átomos de carbono no radical, assim como radicais de alquilideno halogenado.

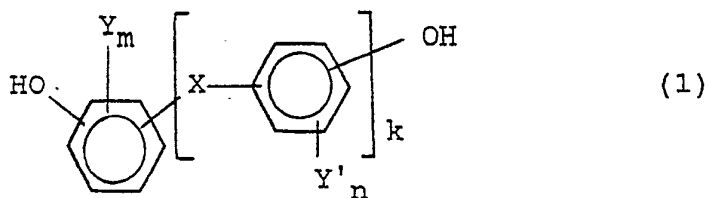
Os poliéteres obtidos de acordo com o processo da presente

invenção são compostos de elevada massa molecular, cujas viscosidades inerentes (medidas numa solução de 0,5 grama de polímero em 100 ml de dissolvente) ficam em geral compreendidas entre 50 e 200, de preferência, entre 75 e 300 ml/g.

A preparação dos poliéteres, de acordo com a presente invenção, realiza-se nas condições geralmente correntes e mediante a reacção dos reagentes conhecidos (monómeros), tais como, por exemplo, fenóis bifuncionais com compostos di-halogenados aromáticos activados ou com halogeno-fenóis polinucleares activados, em que o átomo de halogéneo se encontra num núcleo aromático diferente do do grupo hidroxilo, ou de halogeneo-fenóis deste tipo com outra quantidade equivalente de fenóis bifuncionais e compostos di-halogenados aromáticos activados.

No caso mencionado em primeiro lugar, ou seja, no caso da reacção de fenóis bifuncionais com compostos di-halogenados activados, a proporção molar dos dois reagentes está normalmente compreendida entre 0,9 e 1,1 para 1,0. De preferência, utilizam-se os compostos na proporção molar de 1 : 1 ou utiliza-se um ligeiro excesso de composto di-halogenado.

Como fenóis bivalentes, interessam compostos de fórmula geral



por exemplo, difenóis mononucleares, como hidroquinona, resorcina ou os seus homólogos, como metil-hidroquinona ou fenil-hidroquinona.

Outros difenóis apropriados são aqueles em que dois radicais fenol estão ligados entre si por intermédio de uma ligação

directa ou por átomos ou grupos, como átomos de oxigênio ou de enxofre ou grupos carbonilo, sulfonilo, sulfóxido ou alquilideno com um a três átomos de carbono no radical, assim como radicais de alquilideno halogenados, fenileno, oxifeniloxi, carbonil-fenilenocarbonilo. Estes difenóis polinucleares podem ser igualmente descritos por meio da fórmula geral (1). Nesta fórmula, os símbolos Y e Y' representam grupos alquilo ou grupos alcoxi com respectivamente um a oito, de preferência, um a quatro átomos de carbono, grupos arilo ou ariloxi (o grupo arilo é preferência fenilo ou naftilo) ou átomos de halogéneo;

os símbolos m e n representam, cada um, independentemente um do outro, 0, 1, 2, 3 ou 4 (com Ar = fenileno) ou mais (no caso de estarem presentes outros radicais arilo como naftileno), de preferência, 0 ou 1;

o símbolo k representa 0, 1 ou 2;

o símbolo X representa um grupo alquilideno ou ciclo-alquilideno com um a três átomos de carbono no grupo alquilideno, assim como os seus derivados perfluorados ou representa uma ligação directa ou -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CO-, -C₆H₄-, -O-C₆H₄-O- ou -CO-C₆H₄-CO-.

São especialmente preferidos os compostos de fórmula geral (1) na qual o símbolo X representa uma ligação directa, -O-, -S-, -SO₂-, -CO-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-; os símbolos m e n representam 0; e o símbolo k representa 0 ou 1.

São exemplos de difenóis deste tipo os seguintes compostos:

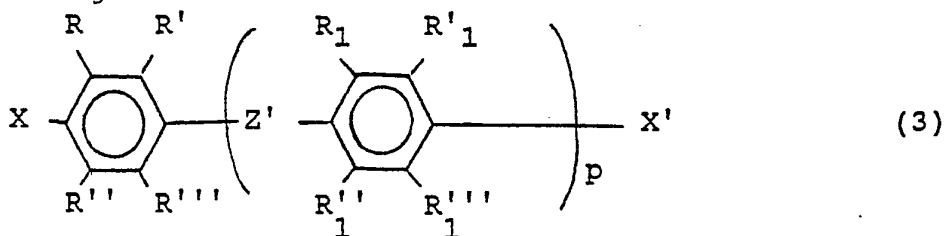
2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano; 2,2-bis-(4'-hidroxi-3',5'-dimetil-fenil)-propano; bis-(4'-hidroxifenil)-metano; bis-(4'-hidroxifenil)-ciclo-hexano; 1,1-bis-(4'-hidroxifenil)-etano; 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-1,1,1,3,3,3-hexaflúor-propano; 2,2'-di-hidroxi-

-difenilo; 3,3'-di-hidroxi-difenilo; 4,4'-di-hidroxi-difenilo; 3,4'-di-hidroxi-difenilo; éter 4,4'-di-hidroxi-difenílico; sulfureto de 4,4'-di-hidroxi-difenilo; sulfóxido de 4,4'-di-hidroxi-difenilo; 4,4'-di-hidroxi-difenil-sulfona; 4,4'-di-hidroxi-benzofenona; 1,4-bis-(4'-hidroxi-fenoxi)-benzeno; 1,3-bis-(4'-hidroxi-fenoxi)-benzeno; 1,4-bis-(4'-hidroxi-benzoil)-benzeno; 1,3-bis-(4'-hidroxibenzeno-sulfonil)-benzeno; 1,3-bis-(4'-hidroxibenzeno-sulfonil)-benzeno.

Os compostos di-halogenados aromáticos activados são compostos mononucleares ou polinucleares, cujos átomos de halogêneo são activados por substituintes electronegativos nas posições orto ou para em relação a eles. Nos compostos polinucleares, os átomos de halogêneo encontram-se, de preferência, num núcleo benzênico diferente; os substituintes electronegativos podem ser, neste caso, o átomo de ligação entre os núcleos benzênicos. Os compostos di-halogenados apropriados são representados pela fórmula geral



e pela fórmula geral



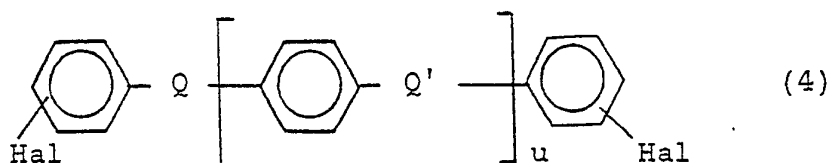
nas quais os símbolos R, R', R'', R''', R₁, R'₁, R''₁, R'''₁ são iguais ou diferentes e representam átomos de hidrogênio em grupos alquilo ou alcoxi (cada um respectivamente de maneira conveniente com um

até oito, de preferência, com um até quatro átomos de carbono), arilo ou ariloxi (em que o radical arilo é, de preferência, fenilo ou naftilo). Além disso, os símbolos R, R', e R" assim como R_1'' , R_1''' e R_1'''' podem também representar ligações de alquilideno ou núcleos aromáticos condensados. São especialmente preferidos os compostos apenas substituídos por átomos de hidrogênio. Os símbolos Z e Z' representam substituintes electronegativos monovalentes ou bivalentes, em que o símbolo Z' representa, por exemplo, os grupos $-SO_2-$, $-CO-$, $-SO-$, $-C(=CF_2)-$, $-C(=C(CN_2))-$ ou o grupo de fórmula geral $-(R_2)-P(O)-$ e o símbolo Z representa um grupo electronegativo monovalente como $-NO_2$, $-NO$, $-CF_3$, $-CN$, Z'-alquilo (em que alquilo é um radical em C_1-C_8 , de preferência, em C_1-C_4) ou -Z'-arilo (em que arilo é, de preferência, fenilo ou naftilo); o símbolo R_2 representa um grupo alquilo (em C_1-C_8 , de preferência, C_1-C_4) ou arilo (de preferência, fenilo ou naftilo); o símbolo P representa um número inteiro como 1, 2 ou 3. No caso de o símbolo p representar o número 1, os símbolos R_1' e R_1 , considerados em conjunto, representam também uma ligação directa ou uma ligação alquilideno. Arilideno significa, de preferência, neste caso, um grupo 1,2-fenileno ou 1,2-naftileno ou 2,3-naftileno. Os símbolos X e X', iguais ou diferentes, representam átomos de halogéneo, dos quais são especialmente preferidos os átomos de flúor ou de cloro.

São exemplos de compostos di-halogenados os seguintes: 2,4-dicloro-nitrobenzeno, 2,4-diflúor-nitrobenzeno, 2,4-diflúor-benzenofenona, 4,4'-dicloro-difenil-sulfona, 4,4'-diflúor-difenil-sulfona, 4,4'-dicloro-benzofenona, 4,4'-diflúor-benzofenona, sulfóxido de 4,4'-dicloro-difenilo, sulfóxido de 4,4'-diflúor-difenilo, 1,4-bis-(4'-clorobenzoil)-benzeno, 1,4-bis-(4'-fluorbenzoil)-benzeno, 1,3-bis-(4'-fluorbenzoil)-benzeno, 1,4-bis-(4'-clorobenzeno-sulfonil)-

-benzeno, 1,4-bis-(4'-clorobenzoil-sulfonil)-benzeno, 4,4'-bis-(4"-clorobenzoil)-benzofenona, 4,4'-bis-(4"-fluorbenzoil)-benzofenona, 2,5-bis-(4'-fluorbenzoil)-naftaleno, 3,6-diflúor-fluorenona, 3,6-diflúor-dibenzotiofeno-S,S-dióxido, bis-(4'-fluorfenil)-fenil-fosfinóxido, 1,1-bis-(4'-fluorfenil)-2,2-diciano-etileno.

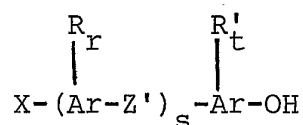
De preferência, utilizam-se compostos de fórmula geral



na qual os símbolos Hal representam, cada um, átomos de halogêneo iguais ou diferentes, de preferência, átomos de flúor ou de cloro, que se encontram na posição para ou na posição orto;

os símbolos Q e Q' representam grupos -CO- e/ou -SO₂-, e o símbolo u representa os números inteiros 0, 1 ou 2.

Os halogeneo-fenóis utilizáveis de acordo com a presente invenção, são fenóis binucleares ou polinucleares, em que o átomo de halogêneo não se encontra no mesmo núcleo benzênico substituído pelo grupo hidroxil e é activado por um grupo com afinidade electrónica que se encontra na posição orto ou para. Podem ser representados pela fórmula geral



na qual o símbolo Ar representa um radical arileno, como fenileno ou naftileno;

os símbolos r, s e t representam números inteiros tais como

1, 2, 3 ou 4;

os símbolos R e R', iguais ou diferentes, representam átomos de hidrogênio ou grupos alquilo, alcoxi, respectivamente com um a seis átomos de carbono, de preferência, um a quatro átomos de carbono no radical, arilo ou ariloxi;

o símbolo Z' tem o mesmo significado indicado antes.

São exemplos de halogeno-fenóis apropriados os seguintes compostos:

4-flúor-4'-hidroxi-benzofenona, 4-cloro-4'-hidroxi-benzofenona, 4-flúor-4'-hidroxi-difenil-sulfona, 4-cloro-4'-hidroxi-difenil-sulfona, 1-(4'-hidroxibenzoil)-4-(4"-clorobenzoil)-benzeno, 1-(4'-hidroxibenzoil)-4-(4"-fluorbenzoil)-benzeno.

A reacção de condensação, de acordo com a presente invenção, realiza-se ou com as substâncias tal e qual ou em presença de um dissolvente inerte, em que o polímero formado é solúvel à temperatura de realização da reacção. Como dissolventes interessam, por exemplo, difenil-sulfona, sulfonas aromáticas cíclicas, como dibenzo-tiofeno-S,S-dióxido ou, menos preferivelmente, benzofenona e cetonas aromáticas cíclicas, por exemplo, fluorenona. Dissolventes deste tipo estão descritos, entre outros, na patente de invenção alemã número DE-A 2 803 873. Neste caso, é conveniente que, numa solução de um composto di-halogenado benzóide, em que os átomos de halogéneo são activados por grupos SO_2 ou CO que se encontram na posição orto ou na posição para, a elevadas temperaturas, se suspenda carbonato de sódio e/ou bicarbonato de sódio e, em seguida, se adicione doseadamente o composto de di-hidroxi-benzeno a elevada temperatura.

A temperatura de realização da reacção é limitada inferiormente pela temperatura de fusão de pelo menos um dos componentes

ou do dissolvente e, no caso do limite superior, pela temperatura de decomposição dos participantes na condensação ou no dissolvente (caso se utilize). Em geral, está compreendida entre 100° e 400°C, de preferência, entre 180° e 350°C e depende, entre outros parâmetros, da reactividade dos reagentes da condensação e do tipo de dissolvente utilizado (caso se utilize). De preferência, trabalha-se de modo que se inicie com uma temperatura reaccional baixa e se aumente a temperatura pouco a pouco ou por degraus, se a viscosidade da massa reaccional aumentar.

Caso isso seja necessário, a reacção de condensação pode realizar-se na presença de uma substância que interrompa a cadeia (reguladora). Como substâncias deste tipo, interessam, por exemplo, cloreto de metilo, sulfato de dimetilo, 4-dicloro-difenil-sulfona ou 4-flúor-benzofenona.

Os polímeros que se podem obter, de acordo com a presente invenção, são apropriados, por causa da sua elevada resistência à temperatura, da sua resistência à hidrólise e das suas outras propriedades, entre outros, para revestimentos de cabos eléctricos, para revestimentos de fios e de monofios e para peças moldadas usadas nos aparelhos eléctricos.

Nos exemplos que se seguem, a viscosidade inerente dos polímeros obtidos é determinada numa solução de 0,5 grama do polímero em 100 ml de um dissolvente apropriado, por exemplo, ácido sulfúrico, para materias parcialmente cristalinos e N-metil-pirrolidona, para os materiais amorfos. A viscosidade inerente é definida por meio da seguinte fórmula

$$\eta_{in} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c} \quad \text{com} \quad \eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$$

na qual o símbolo t representa o tempo de escoamento da solução;

o símbolo t_0 representa o tempo de escoamento do dissolvente;

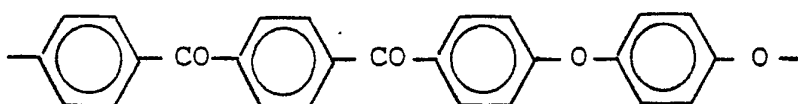
o símbolo c representa a concentração do polímero em g/ml.

EXEMPLOS

1) Num balão de quatro tubuladuras de 1 litro de capacidade, equipado com agitador de âncora que atinge as paredes, em atmosfera de gás de protecção de árgon, introduziram-se 300 gramas de difenil-sulfona (= DFS) e 64,4 gramas de 1,4-bis-(4'-fluorbenzoil)-benzeno (= BFB), fundiu-se a mistura e aqueceu-se a 300°C. Na mistura da solução de DFS bem agitada, introduziu-se imediatamente uma mistura, sob a forma de pó, constituída por 21,6 gramas de hidroquinona e 25,5 gramas de carbonato de sódio, uniformemente, durante uma hora. O carbonato de sódio, antes da introdução na mistura de policondensação, foi moído e bem seco. A análise granulométrica indicou uma proporção de 50% de partículas com dimensão menor do que 5,7 micrómetros e uma proporção de 90% de partículas menores do que 11 micrómetros ($D(50\%) = 5,7$ micrómetros, $D(90\%) = 11$ micrómetros). O rápido prosseguimento da concensação pode seguir-se tanto por meio de determinação quantitativa de CO_2 libertado, como também por cromatografia em camada fina da BFB restante. Dessa forma, verificou-se que, trinta minutos depois da dição da mistura de hidroquinona/carbonato de sódio, a reacção tinha atingido o estado estacionário com o consumo completo da BFB, obtendo-se uma poliéter-cetona da massa molecular relativamente baixa. Em seguida, adicionou-se mais hidroquinona

em pequenas porções, a intervalos de tempo de quinze minutos, com medição da viscosidade da solução reaccional. Adicionaram-se, doseadamente, por três vezes, 0,11 grama e uma vez 0,055 grama de hidroquinona, de modo que a quantidade total de hidroquinona presente na mistura reaccional fosse igual a 21,95 gramas, correspondendo a 99,75% da quantidade estequiométrica. O tempo total de reacção, incluindo a condensação principal e a condensação final, foi de duas horas e meia.

Despejou-se a massa fundida quente e com a forma de líquido viscoso em placas finas, a qual, depois de arrefecimento e cristalização, foi moída de maneira a obter-se um pó de granulometria grosseira de cerca de 2 milímetros, que se extraíu completamente de acordo com a maneira de proceder corrente, com acetona e água. Depois da secagem, obtiveram-se 74 gramas (94% do valor teórico) do policondensado com a unidade repetida da fórmula



sob a forma de um pó branco.

Dissolveu-se este completamente em ácido sulfúrico, de maneira a obter-se uma solução isenta de partículas, corada de laranja-avermelhado. Uma solução que continha 0,5 grama do policondensado em 100 ml de H_2SO_4 concentrado originou uma viscosidade inerente da solução de 174 ml/g.

2) (Variação do exemplo 1)

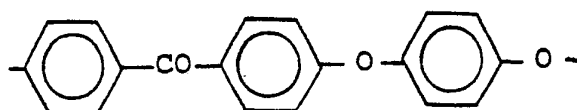
No aparelho descrito no exemplo 1, misturam-se 300 gramas de difenil-sulfona e 64,4 gramas de BFB, fundiram-se e aqueceram-se a 300°C. A esta temperatura, adicionaram-se em seguida 24,4 gramas de carbonato de sódio finamente pulverizado, sob boa agitação, uniformemente, à solução reaccional. O carbonato de sódio tinha uma distribuição de granulometria que corespondia a $D(50\%) = 12,7$ micrómetros e $D(90\%) = 33$ micrómetros. Depois de se suspender o carbonato de sódio, adicionou-se, à temperatura constante de 300°C, durante quarenta minutos, 21,78 gramas de hidroquinona e agitou-se a mistura reaccional durante trinta minutos. Em seguida, com intervalos de quinze minutos, adicionou-se, por quatro vezes, 0,110 grama de hidroquinona. A quarta porção originou um aumento abrupto da viscosidade da solução reaccional. Depois do tratamento da mistura reaccional por extracção com acetona e água, obtiveram-se, depois da secagem, 75 gramas (95,7% do valor teórico) de policondensado que, em solução a 0,5% em H_2SO_4 concentrado tinha uma viscosidade $\eta_{in} = 133$ ml/g.

3) (Exemplo de comparação 1)

Reptiu-se o exemplo 2, muito embora se tenha carregado a fracção peneirada de um carbonato de sódio calcinado usual que tinha uma granulometria compreendida entre 100 e 355 micrómetros. Neste caso, observou-se uma velocidade de reacção nitidamente menor. Também depois de cento e vinte minutos a seguir à adição da quantidade principal de hidroquinona (99% em moles), se libertou ainda lentamente água e CO_2 . Depois de duzentos e quarenta minutos,

a reacção posterior estava preponderantemente atenuada e adicionou-se hidroquinona em quatro porções de 0,110 grama, tendo-se aumentado o tempo de intervalo entre as adições individuais para trinta minutos. Não obstante o prolongado tempo de reacção, não se registou o aumento de viscosidade da solução. Depois do tratamento, isolou-se um policondensado que, na realidade, se dissolveu sem formação de resíduo em H_2SO_4 , muito embora tivesse apenas uma viscosidade da solução $\eta_{in} = 22,3$ ml/g.

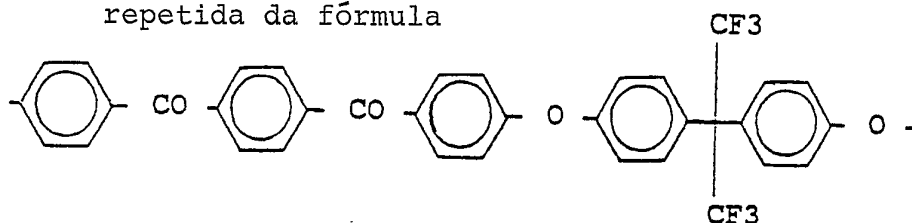
- 4) Policondensado com a unidade repetida da fórmula



Num balão de quatro tubuladuras, fundiram-se 300 gramas de difenil-sulfona e 65,4 gramas de 4,4'-diflúor-benzofenona e aqueceu-se a mistura a $280^{\circ}C$. Como base, utilizou-se carbonato de sódio moído, de acordo com o exemplo 1. Nele, introduziram-se 38,2 gramas em mistura com 32,7 gramas de hidroquinona durante cinquenta minutos, na solução reaccional. Em seguida, submeteu-se a mistura reaccional durante uma hora a uma reacção posterior com subida da temperatura para $300^{\circ}C$, condições em que se verificou um aumento de viscosidade. A adição de 0,110 grama de hidroquinona originou então durante quinze minutos o posterior aumento de viscosidade da solução reaccional. Isolou-se o policondensado formado e purificou-se, tendo-se obtido 83 gramas (96% do valor teórico) de um pó branco, que se dissolveu em H_2SO_4 , de maneira a obter-se uma solução límpida de cor vermelha-alaranjada. A solução a 0,5%

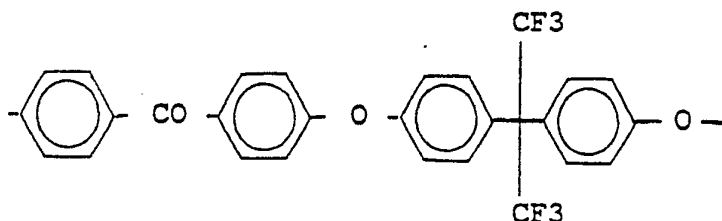
tinha uma viscosidade inerente $\eta_{in} = 131 \text{ ml/g}$.

- 5) Policondensado com a unidade repetida da fórmula



Fundiram-se 300 gramas de difenil-sulfona e 64,4 gramas de BFB e aqueceu-se a 280°C . Durante cinquenta minutos, adicionou-se uma mistura de 65,86 gramas de 2,2-bis-(4'-hidroxi-fenil)-1,1,1,3,3,3-hexaflúor-propano (= 6F-bisfenol A) e 25,4 gramas de carbonato de sódio moído, de acordo com o exemplo 2. Imediatamente a seguir à adição, a viscosidade da mistura reaccional começou a subir. A adição de 0,34 grama de 6F-bisfenol-A originou, ao fim de vinte minutos outro aumento intenso de viscosidade. Arrefeceu-se o produto da reacção a cerca de 150°C e diluiu-se com 1,5 litros de dimetil-formamida (DMF). Filtrou-se a solução do policondensado assim obtida e, em seguida, introduziu-se a solução isenta de sal em 6 litros de metanol para a precipitação do policondensado. Recolheu-se o produto precipitado no filtro, lavou-se com metanol e secou-se. O rendimento foi igual a 108 gramas (87,4% do valor teórico). O policondensado tinha, sob a forma de solução a 0,5% em DMF, uma viscosidade inerente da solução igual a 83 ml/g. A partir das soluções concentradas em DMF ou N-metil-pirrolidona (NMP), vazaram-se folhas transparentes que apresentavam apenas uma ligeira tonalidade amarela.

- 6) Poliéter-cetona com unidade repetida da fórmula



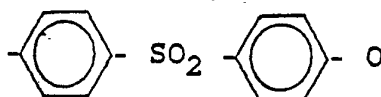
Na solução, aquecida a 300°C, de 43,6 gramas de 4,4'-diflúor-benzofenona em 300 gramas de DFS, introduziu-se uma mistura de 66,53 gramas de 6F-bisfenol-A e 25,44 gramas de carbonato de sódio durante cinquenta e cinco minutos. O carbonato de sódio tinha sido moído e tinha uma distribuição de granulometrias como no exemplo 2.

Imediatamente depois de acabada a introdução, a viscosidade começou a subir e, ao fim de vinte minutos, era de tal maneira elevada que a solução reaccional não pôde continuar a ser uniformemente agitada. Arrefeceu-se, diluiu-se com DMF e tratou-se como se descreveu no exemplo 5.

Rendimento: 99,3 gramas (96,3 do valor teórico). O policondensado tinha, sob a forma de solução a 0,5% em DMF, uma viscosidade igual

$$a \quad \eta_{in} = 85 \text{ ml/g.}$$

- 7) Policondensado com unidade repetida da fórmula

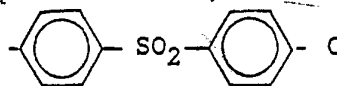


Num balão de quatro tubuladuras e de dois litros de capacidade, introduziram-se 400 gramas de difenil-sulfona e 229,6

gramas de 4,4'-diclorodifenil-sulfona. Fundiu-se a mistura e aqueceu-se a 300°C. Nesta massa fundida, suspenderam-se então uniformemente 93,28 gramas de carbonato de sódio. O Na₂CO₃ tinha sido finamente moído e tinha uma distribuição de granulometria que se caracterizava por D (50%) = 9,9 micrómetros e D (90%) = 40,1 micrómetros. A esta mistura reaccional adicionaram-se doseadamente durante o intervalo de tempo de setenta e cinco minutos 200 gramas de 4,4'-di-hidroxi-difenil-sulfona e verificou-se uma reacção posterior durante uma hora, por meio da qual a viscosidade da solução aumentou lentamente. Em seguida, adicionou-se 0,5 grama de 4,4'-di-hidroxi-difenil-sulfona, de modo que a viscosidade aumentou intensamente durante quinze minutos. Ao atingir-se determinado binário no veio do agitador, interrompeu-se a condensação por rápido arrefecimento a 250°C e, a esta temperatura, introduziram-se 25 gramas de clorometano no decurso de uma hora para bloqueio dos grupos terminais através da mistura reaccional. Depois de se arrefecer até 150°C, dissolveu-se a mistura reaccional em 2,0 litros de DMF e filtrou-se através de um filtro sob pressão para se separar os sais. A solução límpida, ligeiramente corada de amarelo, foi introduzida sob agitação num banho constituído por 10 litros de metanol, para a precipitação da poliéter-sulfona. O sólido recolhido foi lavado com metanole seco. Em solução a 0,5% em DMF, determinou-se uma viscosidade inerente $\eta_{in} = 52 \text{ ml/g}$.

Rendimento : 346 gramas (93,2% do valor teórico)

- 8) Policondensado com a unidade repetida da fórmula



Num balão de quatro tubuladuras com capacidade de 0,5

litro, misturaram-se 150 gramas de difenil-sulfona e 57,4 gramas de 4,4'-dicloro-difenil-sulfona, fundiu-se a mistura e aqueceu-se a 300°C. Em seguida, adicionou-se durante sessenta e cinco minutos uma mistura de 49,5 gramas de 4,4'-di-hidroxi-difenil-sulfona e 23,32 gramas de carbonato de sódio. O carbonato de sódio tinha sido moído e tinha a distribuição de granulometria como no Exemplo 7 (D (50%) = 9,9 micrômetros). Durante uma reacção posterior, ao longo de uma hora, a viscosidade da solução aumentou apenas lentamente. Em seguida, adicionou-se 0,250 grama e, depois de vinte minutos, mais 0,125 grama de 4,4'-di-hidroxi-difenil-sulfona. Esta adição provocou, em primeiro lugar, uma pequena descida da viscosidade, mas, em seguida, um forte aumento da viscosidade da mistura reaccional. Depois de a viscosidade ter deixado de aumentar, interrompeu-se a policondensação por rápido arrefecimento para 250°C e, a esta temperatura, introduziu-se, durante trinta minutos, 10 gramas de clorometano através da mistura reaccional. Despejou-se a mistura reaccional com a forma de líquido viscoso em água fria, triturou-se a mistura assim obtida e, em seguida, aqueceu-se à ebulição várias vezes com metanol e água.

Rendimento : 85,5 gramas (92,1% do valor teórico)

Em solução a 0,5% em DMF, determinou-se uma viscosidade média $\eta_{in} = 51 \text{ ml/g}$.

9) Exemplo de comparação 2)

Repetiu-se o exemplo 8, mas, em vez de carbonato de sódio moído, utilizou-se a fracção peneirada de Na_2CO_3 calcinado, com granulometria de 100 a 355 micrômetros.

Depois de se introduzir 99% da quantidade de 4,4'-di-

-hidroxi-difenil-sulfona estequiometricamente necessária, em conjunto com o carbonato de sódio, na mistura reaccional, ao fim de uma hora não se determinou nenhum aumento de viscosidade da mistura reaccional. Em seguida, adicionaram-se, por cinco vezes, 0,250 grama de di-hidroxi-difenil-sulfona, de cada vez, respectivamente depois de vinte minutos de tempo de reacção. Ao contrário do exemplo 8, não se verificou o aumento nítido da viscosidade da solução. Depois de um total de três horas de tempo de reacção posterior, arrefeceu-se a mistura reaccional a 250°C, introduziram-se 14 gramas de clorometano e tratou-se por extracção com metanol e água, como se referiu. Isolaram-se 81,7 gramas (88% do valor teórico) de um policondensado que, em solução a 0,5% de DMF, tinha uma viscosidade inerente $\eta_{in} = 16,5 \text{ ml/g}$.

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1.- Processo para a preparação de um poliéter aromático por condensação dos reagentes na presença de carbonatos de metais do primeiro grupo da Classificação Periódica como agentes auxiliares da condensação, eventualmente na presença de um dissolvente, caracterizado pelo facto de, como agentes auxiliares da condensação, se empregarem carbonatos metálicos sob a forma de sais muito finamente moídos.

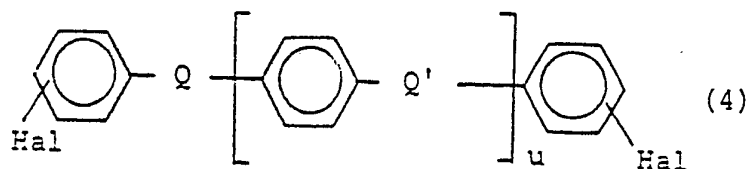
2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se empregar carbonato de sódio ou bicarbonato de sódio ou as suas misturas e de o carbonato de sódio ou o bi-

carbonato de sódio terem uma proporção de 90% em peso com uma granulometria igual ou menor do que 50 micrômetros [$D(90\%) \leq 50 \mu\text{m}$], de preferência $\leq 30 \mu\text{m}$ e, em especial, $\leq 20 \mu\text{m}$.

3.- Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo facto de se empregar o carbonato ou o bicarbonato em uma quantidade que corresponde a 1 a 1,2 átomos de Na por grupo fenol.

4.- Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de a reacção de condensação se realizar no seio de uma sulfona aromática, de preferência no seio de dimetil-sulfona.

5.- Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de se empregar um composto di-halogenado benzóide de fórmula geral

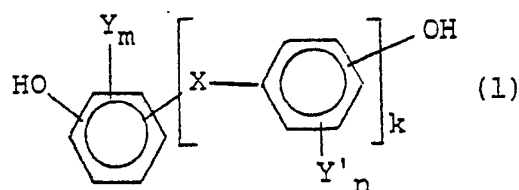


na qual

o símbolo Hal representa átomos de halogéneo iguais ou diferentes e que se encontram na posição para ou orto, os símbolos Q e Q' representam grupos -CO- e/ou -SO₂- e

o símbolo u representa zero, 1 ou 2.

6.- Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo facto de o composto de di-hidroxi benzóide ser um fenol de fórmula geral



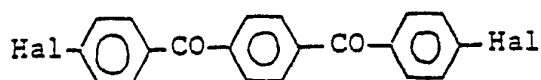
na qual

o símbolo X representar uma ligação directa ou um dos grupos -O-, -S-, -SO₂-, -CO-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, os símbolos m e n representam zero e o símbolo k representa zero ou 1.

7.- Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de se suspender carbonato de sódio e/ou bicarbonato de sódio em uma solução de um composto di-halogenado benzóide no qual os átomos de halogéneo são activados por grupos SO₂ ou CO que se encontram nas posições orto ou para, a uma temperatura elevada e de, em seguida, se dosear o composto de di-hidroxi benzóide a temperatura elevada.

8.- Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo facto de, como composto di-halogenado,

se empregar um composto de fórmula geral



na qual o símbolo Hal representa um átomo de flúor ou de cloro,

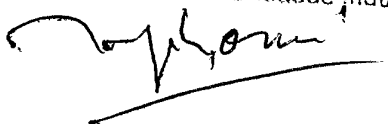
e, como composto de di-hidroxi, se empregar hidroquinona ou 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano.

9.- Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo facto de se obterem poliéteres que possuem uma viscosidade inerente compreendida entre 50 e 500 ml/g, de preferência 75 a 300 ml/g (medida numa solução de 0,5 g do polímero em 100 mililitros de meio dissolvente).

10.- Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo facto de a reacção se realizar na presença de reguladores, de preferência cloreto de metilo, cloreto de t-butilo, 4-clorodifenil-sulfona e 4-fluorobenzofenona.

Lisboa, 8 de Agosto de 1990

O Agente Oficial da Propriedade Industrial



R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM POLIÉTER AROMÁTICO NA PRESENÇA DE AGENTES AUXILIARES DA CONDENSAÇÃO FINAMENTE DIVIDIDOS"

No processo para a preparação de um poliéter aromático por condensação dos reagentes na presença de carbonatos de metais do primeiro grupo da Classificação Periódica como agentes auxiliares da condensação, empregam-se como carbonatos metálicos carbonato de sódio ou bicarbonato de sódio ou as suas misturas sob a forma de sais muito finamente moídos.

A distribuição fina do carbonato possibilita uma nítida diminuição do tempo de reacção e origina a produção de poliéter com um grau de condensação definido e reproduzível.

Lisboa, 8 de Agosto de 1990
O Agente Oficial da Propriedade Industrial

