



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

(21) PI 0715300-7 A2



(22) Data de Depósito: 19/09/2007
(43) Data da Publicação: 11/06/2013
(RPI 2214)

(51) Int.Cl.:
C08G 73/00
C08G 73/08

(54) Título: POLÍMERO POLIOXADIAZOLA
SULFONADO E FIBRA

(30) Prioridade Unionista: 06/10/2006 US 11/544,118

(73) Titular(es): E.I DU PONT DE MOURS AND COMPANY

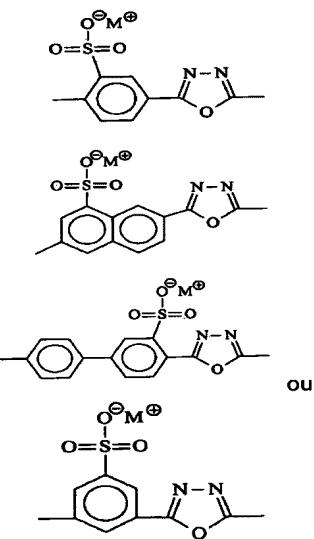
(72) Inventor(es): Jon David Hartzler, KIU-SEUNG LEE

(74) Procurador(es): Paola Calabria Mattioli

(86) Pedido Internacional: PCT US2007020335 de
19/09/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/042115 de
10/04/2008

(57) Resumo: POLÍMERO POLIOXADIAZOLA SULFONADO E
FIBRA. Polímeros polioxadiazola sulfonados contendo grupos
selecionados a partir das fórmulas I_b, I_b, I_d ou I_a.



“POLÍMERO POLIOXADIAZOLA SULFONADO E FIBRA”

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção está direcionada à preparação de polímeros 5 polímeros polioxadiazola sulfonados e artigos resultantes tais como na forma de fibra.

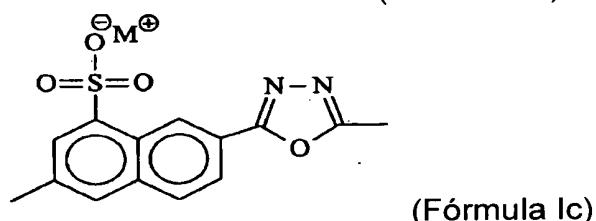
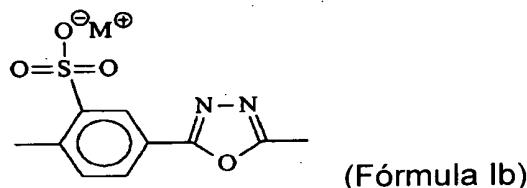
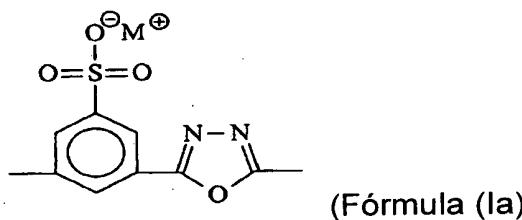
DESCRÍÇÃO DA TÉCNICA RELACIONADA

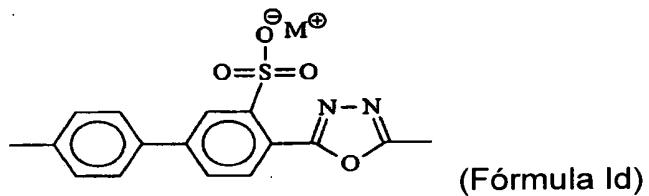
Imai, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 14, pp 225 - 239 (1970) descreve a preparação de uma copolioxadiazola aleatória por uso de 10 ácido sulfúrico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, e sulfato de hidrazina.

Há uma necessidade presente de um processo alternativo para a preparação de copolímero de polioxadiazola capaz de ser tingido e de um artigo resultante a partir do mesmo.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

15 A presente invenção se refere a polímeros polioxadiazola sulfonados incluindo copolímeros, artigos incluindo fibras formadas a partir dos mesmos, de Fórmula Ia, Ib, Ic, ou Id.





onde M é um cátion monovalente.

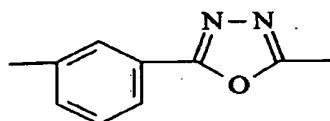
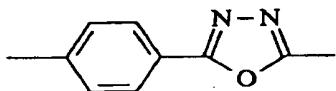
DESCRÍÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

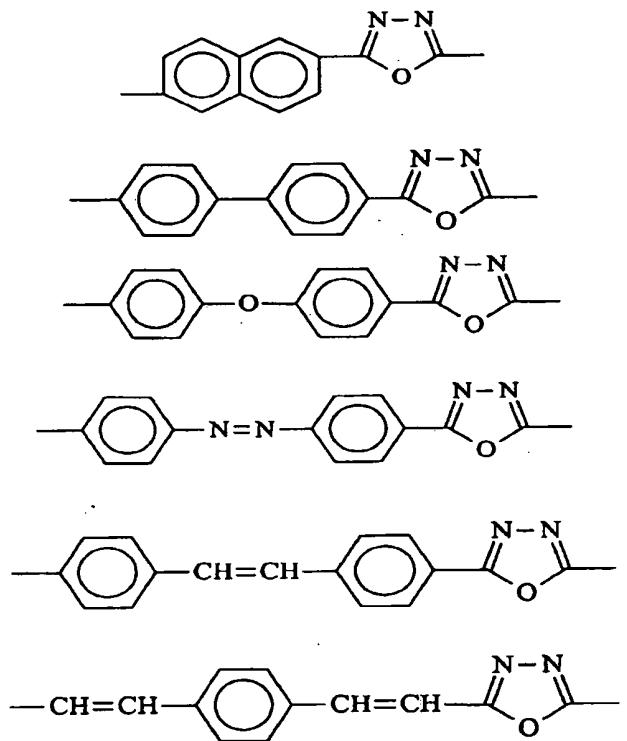
Como determinado no Sumário da invenção a presente invenção inclui polímeros polioxadiazola sulfonados de fórmula Ia, Ib, Ic, e Id.

5 Exemplos de cátions monovalentes, M, incluem Li, Na, K e NH₄.

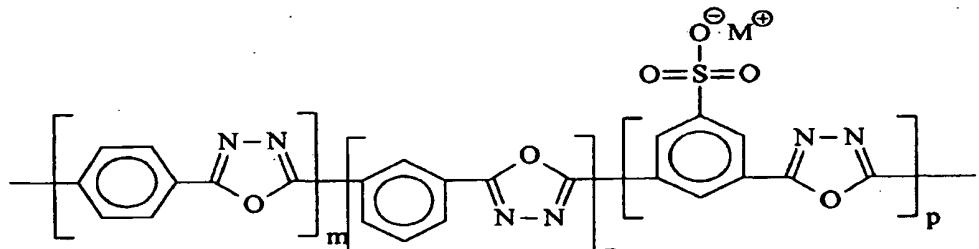
O polímero presente como um artigo de fabricação está preferivelmente presente como uma fibra. Para os objetivos aqui, o termo "fibra" é usado aqui intercambiavelmente com "filamento", e significa um corpo macroscopicamente homogêneo, relativamente flexível dotado de uma 10 alta proporção de comprimento par largura através de área de seção transversal perpendicular ao seu comprimento. A seção transversal da fibra pode ser qualquer formato, mas é com freqüência relativamente circular. Fibra fiada sobre uma bobina em uma embalagem é referida como fibra contínua. A fibra pode ser cortada em comprimentos curtos chamada de 15 fibra de comprimento cortado. A fibra pode ser cortada em comprimentos ainda menores chamados de massa. Fios de multifilamentos podem ser combinados para formar cordões. O fio pode ser entrelaçado e/ou trançado.

Uma vez que os copolímeros se encontram inseridos no âmbito da presente invenção outras frações podem ser incluídas na cadeia de 20 polímero. Exemplos representativos incluem:





Um copolímero preferido da presente invenção é



onde; $0.5 < p < 40$, $5 < m < 95$, $5 < n < 80$

onde p , m , e n são números inteiros.

Processos para a produção de polímeros de polioxadiazola são

5 bem conhecidos na técnica. Exemplos de processos para a produção de polímeros de polioxadiazola (POD) podem ser encontrados no *Journal of Polymer Science: Parte A*, 3, 45 - 54 (1965), *Journal of Polymer Science: Parte A-1*, 6, 3357 - 3 370, (1968), *Advanced Materials*, 9(8), 601 - 6 13, (1997) e Pedido de Patente US 11/415026. É preferido ter um polímero 10 polioxadiazola de alta viscosidade inerente tal como os produzidos pelo método descrito no Pedido de Patente US 11/415026. Os conteúdos do

Pedido de Patente US 11/415026 se encontram aqui incorporados por referência.

Assim a descrição a seguir é determinada a partir do referido pedido de patente.

5 Em uma primeira etapa inicial uma quantidade insuficiente de oleum, isto é trióxido de enxofre (SO₃) está presente na mistura de reação calculada com base nos componentes restantes de sulfato de hidrazina, ácido tereftálico, e ácido isoftálico na formação do copolímero de polioxadiazola. A quantidade de trióxido de enxofre (SO₃) a partir do oleum está presente em 10 uma primeira etapa de reação em uma quantidade não maior do que 3 equivalentes molares com base no número de moles de hidrazina. Em geral, a quantidade de trióxido de enxofre (SO₃) está presente em uma faixa de 2 equivalentes molares a 3 equivalentes molares com base no número de moles de hidrazina. Em comparação a quantidade de trióxido de enxofre para completar a reação está em geral na faixa de 5 a 6 equivalentes molares 15 de trióxido de enxofre (SO₃) com base em moles de hidrazina.

A temperatura na qual os componentes restantes de sulfato de hidrazina, ácido tereftálico, e ácido isoftálico são misturados para formar uma solução de reação pode variar a qual por sua vez irá determinar o grau 20 de aleatoriedade do copolímero final.

Tipicamente sulfato de hidrazina expresso como hidrazina está presente em uma quantidade de 95 a 100 mole por cento em comparação ao número total de moles de ácido tereftálico e ácido isoftálico. Por questões ambientais um excesso de hidrazina não é desejável em virtude da 25 reatividade e toxicidade ambiental da hidrazina. Outras pesquisas utilizaram um excesso de hidrazina para alcançar alta viscosidade inerente com um exemplo sendo Acta Polymer, 43, 343 - 347 (1992) figura 1.

Tipicamente, as quantidades de ácido tereftálico e ácido

isoftálico estão presente em uma quantidade de 65 a 90 mole por cento e 35 a 10 mole por cento respectivamente, com base no número total de moles dos dois ácidos.

Os três componentes de sulfato de hidrazina, ácido tereftálico, e 5 ácido isoftálico tipicamente são combinados na forma sólida e vigorosamente misturados antes da primeira adição de oleum em uma quantidade não maior do que 3 equivalentes molares de trióxido de enxofre (SO₃) com base nos moles de hidrazina.

É preferível se controlar a temperatura do oleum até que todos os 10 reagentes tenham dissolvido. A temperatura preferivelmente deve ser mantida não maior do que 50 graus Celsius, mais preferivelmente, não maior do que 35 graus Celsius. Um exemplo de adição e dissolução é a cerca de 25 graus Celsius no decurso de cerca de 10 a 20 minutos. Acredita-se que ao manter a referida temperatura uma distribuição mais aleatória de unidades de 15 repetição seja alcançada na cadeia de polímero final o que resulta em propriedades aprimoradas. A distribuição mais aleatória está em comparação à adição de reagentes em uma temperatura elevada. A diferença nos coeficientes relativos de dissolução de ácido tereftálico e ácido isoftálico permitem que o ácido isoftálico se dissolva rapidamente e reaja com a 20 diamina antes do ácido tereftálico dissolver e se tornar disponível para entrar na reação em quantidades significantes. O resultado da referida adição em temperatura elevada é a formação de um copolímero de bloco em vez de um copolímero aleatório.

Em seguida da dissolução com os quatro componentes, a 25 solução tipicamente é aquecida em uma faixa a partir de 100 a 150 graus Celsius. Preferivelmente a solução é aquecida em uma faixa a partir de 110 a 130 graus Celsius. A solução de modo convencional é agitada até que a viscosidade da solução estabilize. Tipicamente, a viscosidade máxima ocorre

após cerca de 30 a 75 minutos de aquecimento. A esta solução é adicionado oleum adicional contendo cerca de 2 equivalentes de SO₃ com base no número de moles de hidrazina. Três equivalentes de SO₃ precisam reagir para completar a reação. Tipicamente cerca de 5 equivalentes são usados 5 em virtude do equilíbrio da fase de vapor de SO₃ sobre a reação. Tipicamente, a solução é agitada e aquecida em uma faixa a partir de 100 a 150 graus Celsius, preferivelmente em uma faixa a partir de 110 a 140 graus Celsius até que uma segunda estabilização da viscosidade seja alcançada. Tipicamente, a segunda viscosidade máxima ocorre após cerca de 80 a 150 10 minutos de aquecimento. A solução então é resfriada para temperatura ambiente e o polímero precipitado tal como pela adição de um excesso de água. O copolímero é coletado e seco.

Embora o processo acima tenha sido descrito em duas etapas, é entendido que está inserido no âmbito da presente invenção se empregar 15 uma ou mais etapas adicionais. De modo ilustrativo, em vez de uma única adição de oleum para completar a formação do copolímero na segunda etapa, diversas adições de oleum podem ser empregadas para completar a formação do copolímero.

As fibras da presente invenção podem ser fiadas pelo processo 20 de passar uma solução de polímero de polioxadiazola através de pelo menos um misturador estático para formar uma fiação aditivada; e extrusar a fiação aditivada através de uma fieira para formar uma fibra. Adicionalmente, o processo pode adicionalmente incluir passar a fibra através de um espaço de ar; colocando em contato a fibra aditivada com uma solução de resfriamento 25 para formar uma fibra coagulada; colocando em contato a fibra coagulada com uma solução de lavagem; colocando em contato a fibra lavada com uma solução de neutralização para formar uma fibra neutralizada e lavada; secar a fibra neutralizada e lavada; e enrolar a fibra seca. A fibra seca pode ser

enrolada em uma bobina em um dispositivo de enrolamento. Processos de extrusão adequados para uso na produção de fibras dentro do âmbito da presente invenção são descritos nas Patentes US 4.340.559, 4.298.565 e 4.965.033.

5 As fibras de polioxadiazola sulfonada exibem capacidade de coloração aprimorada em relação às fibras de não polímeros de polioxadiazola sulfonados. As fibras podem ser secas a solução usando corantes tanto básicos ou acídicos. Corantes básicos (ou corantes catiônicos) são usados para se checar a capacidade de coloração de uma 10 fibra. Corantes catiônicos tais como Basacryl Red GL (Basic Red 29 pelo Índice de Cor) são freqüentemente usados para este fim pelo fato da profundidade da cor que gera. Corantes são em geral solúveis na maioria dos solventes orgânicos e em meio aquoso, mas capacidade de coloração 15 foi testada em meio aquoso. A relativa acidez (pH de 4 - 6) é necessária para alcançar o nível de coloração com corantes básicos. O grau de capacidade de coloração pode ser medido usando um colorímetro para medir a refletância da amostra. Uma medida da capacidade de coloração é o valor K/S obtido a partir da equação de Kubelka-Munk:

$$K/S = (1-R)^2/2R$$

Como empregado aqui, K significa absorção, S significa dispersão e 20 R significa refletância. Quanto maior o valor de K/S maior a captação de cor (isto é a profundidade da coloração). É desejável se obter um valor K/S de pelo menos 6, mais preferivelmente, um valor de pelo menos 10, e mais preferivelmente, um valor de pelo menos 12. Para os objetivos da presente invenção uma fibra tingível é uma fibra dotada de um valor K/S de pelo menos 6.

25

MÉTODOS DE TESTE

Grau de Capacidade de Coloração:

Uma amostra tingida é disposta em papel branco e a reflexão da

luz R da amostra tingida é medida em um comprimento de onda no qual a amostra tingida exibiu uma mínima absorção de luz usando colorímetro tal como Macbeth Color-Eye Modelo M-2020PL™. O valor K/S da amostra tingida é calculado a partir da refletância R de acordo com a equação de

5 Kubelka-Munk;

$$K/S = (1-R)^2/2R$$

Quanto maior o valor de K/S, maior a profundidade da cor (escuridão) da amostra tingida.

EXEMPLOS EXPERIMENTAIS

EXEMPLO 1:

10 Em um frasco de reação, 442 partes de 30% (peso em peso) oleum, 45.861 partes de sulfato de hidrazina, 46.585 partes de ácido tereftálico, 8.734 partes de ácido isoftálico, e 4.909 partes de sal monolítio de ácido 5-sulfoisoftálico foram carregados. Um frasco de reação foi disposto em um banho de óleo de silício e agitado a temperatura ambiente até que 15 todos os reagentes sólidos estivessem completamente dissolvidos.

20 A mistura de reação foi aquecida lentamente a 120 C e mantida na referida temperatura por 2 horas para constituir o peso molecular. A mistura de reação foi resfriada a 50 C e adicionado ácido sulfúrico concentrado (93 - 97%) até que todo o excesso de trióxido de enxofre seja transformado em ácido sulfúrico.

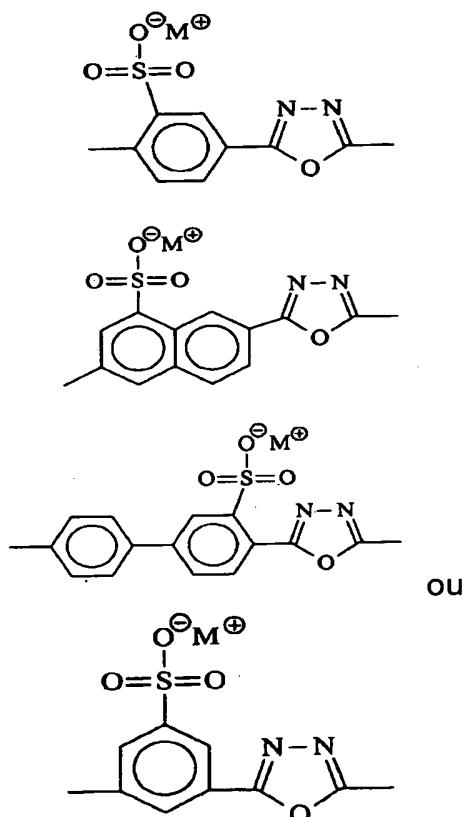
Uma porção da solução resultante foi precipitada em água gelada, isolada como partículas sólidas, e seca a vácuo em um forno a 120 graus Celsius durante a noite. A amostra de polímero foi adicionada a uma solução aquosa em ebulição de Basacryl Red GL a um pH de 4 - 5 para 25 capacidade de coloração. As partículas de polímero foram tingidas com vermelho escuro de um valor de K/S superior a 12.

EXEMPLO COMPARATIVO:

Polímero polioxadiazola preparado como no Exemplo 1 exceto em que 4.909 partes de sal monolítio de ácido 5-sulfoisoftálico não foram adicionadas, mas redispotas com 2.911 partes de ácido isoftálico. O polímero resultante não foi tingido usando o mesmo procedimento de coloração.

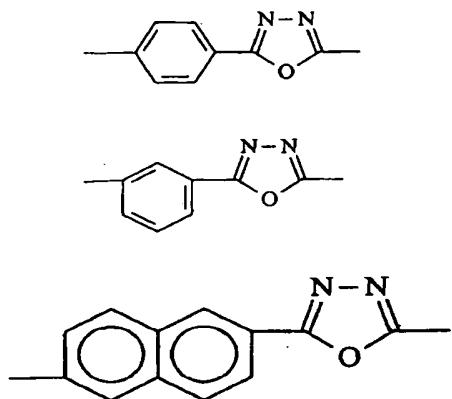
REIVINDICAÇÕES

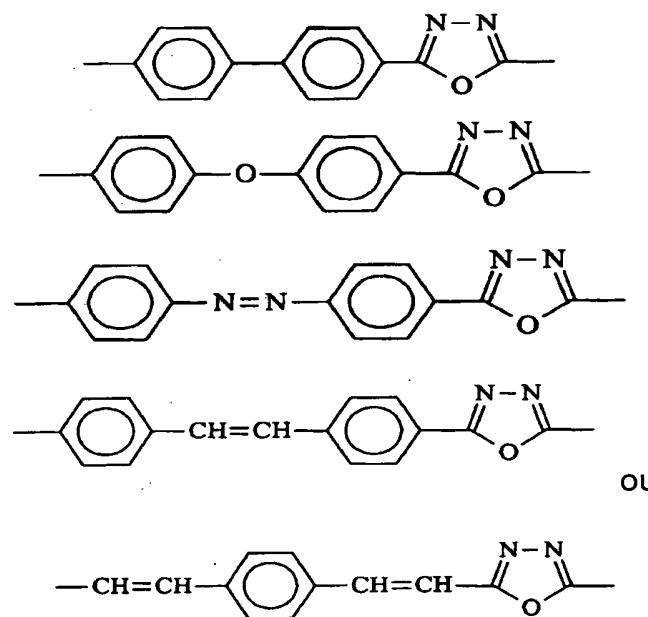
1. POLÍMERO POLIOXADIAZOLA SULFONADO, contendo uma unidade de repetição de fórmula, que compreende:



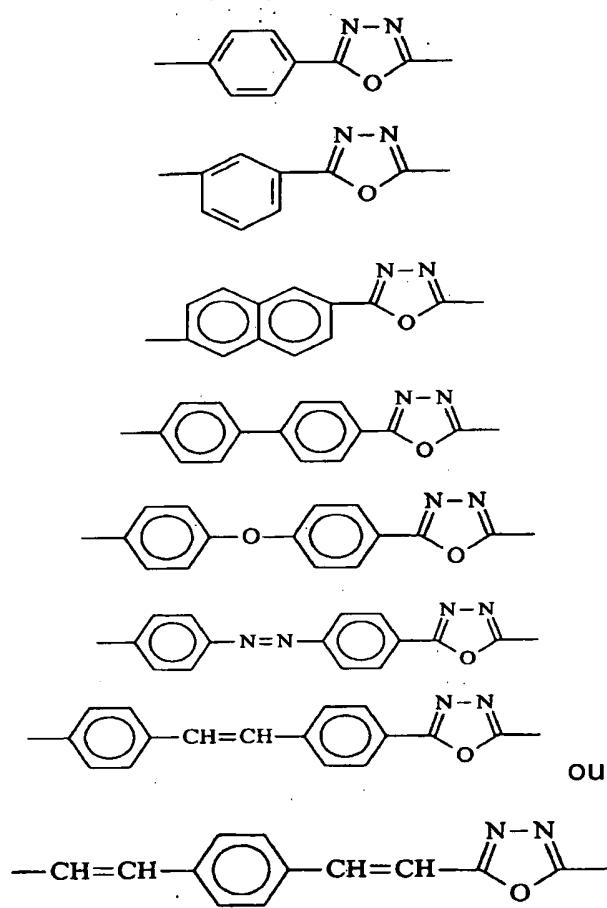
onde M é um cátion monovalente.

5 2. POLÍMERO, de acordo com a reivindicação 1, que adicionalmente contém uma unidade de repetição de

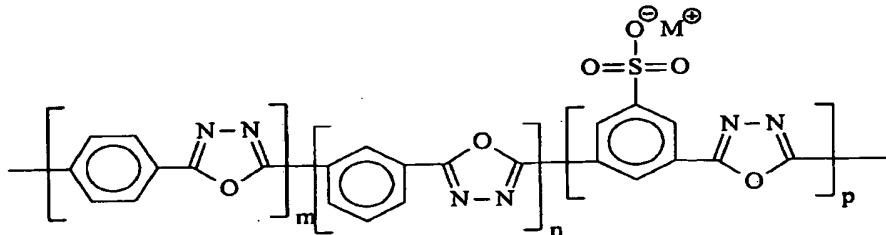




3. POLÍMERO, de acordo com a reivindicação 2, que contém pelo menos duas unidades de repetição de



4. POLÍMERO, de acordo com a reivindicação 3, que contém:



5. POLÍMERO, de acordo com a reivindicação 4, em que:

$$0.5 < p < 40, 5 < m < 95, 5 < n < 80.$$

6. POLÍMERO, de acordo com a reivindicação 1, em que:

5 o cátion é selecionado a partir de lítio, sódio, amônio, ou potássio.

7. POLÍMERO, de acordo com a reivindicação 6, em que:

o cátion é lítio ou sódio.

8. POLÍMERO, de acordo com a reivindicação 7, em que:

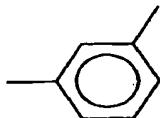
10 o cátion é lítio.

9. POLÍMERO, de acordo com a reivindicação 1, em que:

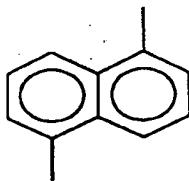
o polímero polioxadiazola sulfonado é um copolímero.

10. POLÍMERO, de acordo com a reivindicação 9, em que:

15 o copolímero de polioxadiazola compreende pelo menos dois sistemas de anel aromático selecionados a partir de:



ou



11. POLÍMERO, de acordo com a reivindicação 1, presente como uma fibra.

12. FIBRA, de acordo com a reivindicação 1, em que:
a fibra é tingível.

5 13. FIBRA, de acordo com a reivindicação 12, em que:
o valor K/S é pelo menos cerca de 6.

14. FIBRA, de acordo com a reivindicação 12, em que:
o valor K/S é pelo menos cerca de 10.

15. FIBRA, de acordo com a reivindicação 13, em que:
o valor K/S é pelo menos cerca de 12.

10 16. FIBRA, de acordo com a reivindicação 1, em que:
a fibra é tingida.

RESUMO**“POLÍMERO POLIOXADIAZOLA SULFONADO E FIBRA”**

Polímeros polioxadiazola sulfonados contendo grupos
selecionados a partir das fórmulas Ib, Ic, Id ou Ia.