



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

(11) PI 9909136-4 B1

(22) Data do Depósito: 26/03/1999

(45) Data de Concessão: 12/04/2016

(RPI 2362)



(54) Título: PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UM POLÍMERO NITRADO E SULFONADO APRESENTANDO ESQUELETOS ARÍLICOS, MEMBRANA POLIMÉRICA COMPREENDENDO TAL POLÍMERO E PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE TAL MEMBRANA

(51) Int.Cl.: C08F 8/00

(30) Prioridade Unionista: 27/03/1998 DE 198 13 613.7

(73) Titular(es): UNIVERSITAET STUTTGART-INSTITUT FUER CHEMISCHE VERFAHRENSTECHNIK

(72) Inventor(es): JOCHEN KERRES

"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UM POLÍMERO NITRADO E
SULFONADO APRESENTANDO ESQUELETOS ARÍLICOS, MEMBRANA
POLIMÉRICA COMPREENDENDO TAL POLÍMERO E PROCESSO PARA A
PREPARAÇÃO DE TAL MEMBRANA"

5

1. Objetivo da Invenção

O objetivo da invenção são novos processos muito econômicos para a preparação de:

. polímeros de arila nitrada e, opcionalmente, polímeros de arila aminada preparados com eles por uma redução do grupo nitro;

. polímeros de arila contendo tanto grupos nitro, quanto grupos ácido sulfônico.

O objetivo da invenção também são novos polímeros de arila modificados, que podem ser produzidos muito economicamente, e membranas de arila produzidas com eles:

. um polímero de arila nitrada e um polímero de arila aminada que possa ser produzido com ele;

. um polímero de arila nitrada e sulfonada;

. um polímero de arila aminada e sulfonada;

. membranas mistas preparadas com os novos polímeros de arila.

Além disso, o objetivo da invenção é a aplicação dos novos polímeros de arila desenvolvidos em processos de membrana, em particular como eletrólito polimérico em processos de eletromembrana, por exemplo, em eletrodialise e na célula de combustível de membrana PEM. Como as membranas da invenção tem elevadas estabilidades química e térmica, são uma alternativa econômica para as membranas ionoméricas perfluoradas muito caras do tipo Nafion, que tem sido até agora as mais usadas em células de combustível PEM.

Os polímeros (ou misturas poliméricas) segundo a presente invenção também podem ser misturados com um polímero adicional selecionado do grupo consistindo em

poliimidas, poliéter-imidas, poliamidas, poliéter-sulfonas, e óxidos de polifenileno.

Ademais, a presente invenção inclui o tratamento de uma membrana ou filme delgado do polímero com um ácido mineral diluído e água deionizada a uma temperatura a partir da temperatura ambiental até 95°C.

2. Estado da Técnica

[1] descreve a preparação de poli(éter éter cetona) nitrada (PEEK-NO₂) por dissolução da PEEK em ácido metanosulfônico e, subseqüentemente, nitração pela adição de ácido nítrico concentrado. Uma desvantagem desse processo é o uso de ácido metanossulfônico relativamente caro como solvente.

[2] descreve a preparação de oligômeros de poli(éter éter cetona) amino terminados pela reação de deslocamento nucleofílico de 4,4'-difluór-benzofenona por hidroquinona, na presença de um excesso calculado de m-aminofenol. Uma desvantagem dos ditos oligômeros é o baixo teor de grupos amino, pois apenas os grupos terminais são modificados por grupos amino. Existem várias patentes para a preparação de poli(éter éter cetona) sulfonada por dissolução da PEEK em ácido sulfúrico concentrado, com [3] sendo um exemplo delas. Em [3], entretanto, apenas poli(éter éter cetona) sulfonadas são reivindicadas.

Naik et al. [4] descrevem a preparação e as propriedades de poli(éter sulfona) (PES) e poli(éter éter sulfona) (PEES) aminadas na estrutura principal, em que o polímero aminado foi preparado pela nitração do polímero de base usando-se ácido de nitração (HNO₃/H₂SO₄) em nitrobenzeno como solvente, e a subseqüente redução do grupo nitro no grupo amino. Uma desvantagem desse processo é a toxicidade do solvente nitrobenzeno.

Há inúmeros trabalhos relativos à nitração de polímeros de arila, dos quais os trabalhos de Crivello [5]

e Dalv [6] podem ser aqui mencionados. Os autores usam nitrato de amônio e anidrido trifluoroacético como agentes de nitração. A desvantagem desse método é o alto custo do anidrido trifluoroacético e o risco de explosão do nitrato de amônio.

3. Objetivo Atingido pela invenção e aperfeiçoamento em Comparação com o Estado da Técnica

3.1 Preparação de um Polímero de Arila Nitrado

Quando se tentou nitrar poli(éter éter cetona) por dissolução de PEEK em ácido sulfúrico concentrado e, subsequente, adição gota a gota de ácido nítrico a 70% (Fig. 1), descobriu-se, surpreendentemente, que o polímero havia sido apenas nitrado, mas não sulfonado. Nesse processo, apenas substâncias químicas a granel econômicas, como ácido sulfúrico e ácido nítrico, são empregadas.

3.2 Preparação de um Polímero de Arila Sulfonado e Nitrado

Descobriu-se, surpreendentemente, que um polímero de arila sulfonado e nitrado, por exemplo, uma PEEK sulfonada e nitrada, pode ser preparado de maneira muito simples por qualquer um dentre dois métodos:

Inicialmente, o polímero, por exemplo, PEEK, é dissolvido em ácido sulfúrico concentrado à temperatura ambiente, e se adiciona ácido nítrico. Ocorre apenas a nitração. Subseqüentemente, o polímero é isolado por precipitação em água, o ácido é removido por lavagem, e o polímero é seco até que seu peso esteja constante. Depois disso, é redissolvido em ácido sulfúrico concentrado e aquecido a 60°C com agitação. É agitado a essa temperatura durante um tempo predeterminado. Subseqüentemente, o polímero é precipitado em água, o ácido é removido por lavagem, e o polímero é seco até que seu peso esteja constante.

O polímero é dissolvido em ácido sulfúrico concentrado. Depois disso, a quantidade desejada de ácido

nítrico é adicionada gota a gota. Após um tempo de agitação predeterminado, a temperatura de reação é elevada a 60°C. Então, a solução é agitada durante um tempo predeterminado. Depois disso, o polímero é trabalho como acima descrito. O
5 processo é esquematicamente ilustrado na Fig. 2.

3.3 Aminação de um Polímero de Arila Sulfonado e Nitrado

Descobriu-se, surpreendentemente, que uma PEEK sulfonada e nitrada pode ser reduzida por um processo [4]
10 adequado para a redução de polímeros nitrados em aminados, para fornecer uma PEEK aminada e sulfonada. O dito processo é esquematicamente ilustrado na Fig. 3.

Em etapas adicionais, os grupos amino primários do polímero aminado e sulfonado formado podem ser al-
15 quilados em grupos amônio quaternário por agentes de alquilação convencionais, empregando-se métodos conhecidos.

4. Modalidades

4.1 Preparação de PEEK e PES Nitratadas

20 Um balão de vidro com três gargalos, equipado com um agitador e um funil de gotejamento, foi carregado com H₂SO₄ a 96%. Subsequentemente, PEEK ou PES foi dissolvida no ácido sulfúrico, com agitação à temperatura ambiente. Depois disso, HNO₃ a 70% foi adicionado gota a gota à
25 solução de reação. A solução foi agitada durante 3h. Depois disso, o polímero foi precipitado em H₂O totalmente dessalinizada, e o ácido foi removido por lavagem. Em cada caso, obteve-se um rendimento de mais de 90% em peso. Na tabela 1, relacionam-se algumas das bateladas.

Tabela 1: Nitração de PEEK e PES

Reagente n°	Polímero e quantidade [g]	Temperatura de dissolução [°C]	H ₂ SO ₄ [ml]	HNO ₃ [ml]	Temperatura de reação [°C]	Gr nit
PEEK-NO ₂ -1	PEEK 26,6	25	150	10	25	
PEEK-NO ₂ -2	PEEK 26,6	25	150	3	25	1
PES-NO ₂ -1	PES 21,4	25	150	6	60	6

(*) % de unidades repetidas do polímero, determinada por análise elementar.

5 4.2 Preparação de PEEK Nitratada e Sulfonada

Em um dispositivo de agitação de três gargalos, 24g do PEEK nitrado obtido na reação 4.1 (amostra PEEK-NO₂-2) são dissolvidos em 150 ml de ácido sulfúrico a 96%. Após a dissolução, a temperatura de reação é elevada a 60°C, e a mistura de reação é agitada. Tiram-se amostras da mistura de reação a intervalos predeterminados; as amostras são precipitadas, livradas do ácido por lavagem, secas e analisadas com relação ao grau de sulfonação por titulação. As características das amostras de polímero tiradas após diferentes tempos de reação são relacionadas na tabela 2.

Tabela 2: Sulfonação de PEEK Nitratada

Amostra número	Tempo de reação [minutos]	IEC [MEQ SO ₃ H/g]
PKNS-1	170	0,78
PKNS-2	240	0,82
PKNS-3	325	0,96
PKNS-4	360	1,45

20 4.3 Preparação de PEEK Sulfonada e Aminada

5g de PEEK nitratada e sulfonada (PKNS-4) são dissolvidos em 100 ml de DMF (dimetil-formamida) em um dis-

positivo de agitação de vidro com três gargalos. Subseqüentemente, 8 g de ditonito de sódio são adicionados à mistura de reação. Depois disso, a temperatura é elevada a 150°C, e a mistura de reação é agitada a essa temperatura durante 6 h. Então, a solução é filtrada e, após resfriamento, a mistura de reação é precipitada em uma mistura de HCl/metanol (razão de misturação de metanol:ácido clorídrico a 37% = 8:2). O polímero precipitado é lavado com água totalmente dessalinizada várias vezes e seco.

10 O polímero tem uma capacidade de troca de íons de 1,27 meq de SO₃H/g de polímero.

4.4 Preparação de Membranas com PEEK Nitratada e Sulfonada e sua Caracterização

15 Para se preparar uma membrana de troca de cátions, 3 g da poliéter éter cetona modificada de acordo com o processo do exemplo 4,2 foram dissolvidos em NMP (N-metil-pirrolidona e/ou N-metil-2-pirrolidona). A solução de polímero preparada foi filtrada. A solução transparente foi aplicada com uma faca sobre uma placa de vidro. Depois disso, a placa de vidro com a película foi colocada em um forno, e o solvente foi evaporado a 120°C. A membrana foi removida da placa de vidro, e suas características relevantes para seu uso no processo de eletromembrana (capacidade de troca de íons IEC, resistência superficial R_a(H⁺/Na⁺) e permeabilidade PS) foram determinadas nos experimentos.

25 Os resultados da caracterização são relacionados na tabela 3. Pode-se observar na tabela 3 que as características das novas membranas desenvolvidas são comparáveis às de membranas de troca de cátions comerciais [7].

30

Tabela 3; Preparação e Caracterização da Membrana

Amostra número	Substância	Solvente	IEC (meq/g)	d (μm)	$R_a(1/2\text{cm}^2)$ H^+/Na^+	PS (%)
MPKNS1	PKNS-1	NMP	0,78	28	0,979/6,12	98
MPKNS2	PKNS-2	NMP	0,82	17	0,426/3,05	98
MPKNS3	PKNS-3	NMP	0,96	26	0,180/1,01	97
MPKNS4	PKNS-4	NMP	1,45	35	0,093/0,53	98

Notas:

d= espessura da membrana

5 $R_a(1/2 \text{ cm}^2) \text{ H}^+/\text{Na}^+$ = resistência superficial da membrana, medida em 0,5 N de H_2SO_4 e 0,5 N de NaCl por espectroscopia de impedância

PS= permesseletividade, medida em uma solução de NaCl a 0,1 N/0,5 N

10 4.5 Teste de Aplicação em uma Célula de Combustível PEM

A membrana MPKNS4 do item 4.4 foi instalada em uma célula de combustível PEM fornecida pelo Institut für Verfahrenstechnik da Universidade de Stuttgart. Eletrodos e-tek comerciais foram pressionados a frio sobre a membrana. A pressão no lado de H_2 era de 2,1 bar, a pressão de O_2 era de 2,3 bar. A temperatura da célula era de 60 a 80°C. Os dados de desempenho das células de combustível PEM foram: uma tensão de 700 mV a uma densidade de corrente de 120 mA/cm². A membrana se mostrou estável até uma temperatura de 60 a 80°C, durante um teste de durabilidade por 20 um período de 600h.

5. Literatura

- [1] R. J. Karcha, R. S. Porter, J. Macromol. Sci. - Pure Appl. Chem., A32(5), 957-967 (1995)
- [2] G. C. Corfield, G. W. Wheatley, D. G. Parker, J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chem., 30, 845-849 (1992)
- [3] F. Helmer-Metzmann, et al., Pedido de Patente Européia EP 0 574 791 A2 (1993)
- [4] H. A. Naik, I. W. Parsons, Polymer, 32, 140 (1991)
- [5] J. V. Crivello, J. Org. Chem., 46, 3056 (1981)
- [6] W. H. Daly, S. Lee, C. Rungaroonthaikul, in Chemical Reactions in Polymers, J. L. Benham e J. F. Kinstle (eds.), ACS Symp. Ser., 364 (1988)
- [7] "8th European Summer School in Membrane Science", 17-21, setembro de 1990, Villa Feltrinelli, Gargnano - Itália

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparação de um polímero nitrado e sulfonado apresentando esqueletos arílicos, **caracterizado** pelos fatos de que o polímero que tem um esqueleto arílico é submetido a uma dissolução em ácido sulfúrico com uma concentração entre 90 e 100%, subseqüentemente sofre uma adição de ácido nítrico com uma concentração de entre 70 e 100%, a temperatura sendo entre 0 e 30°C, de que só uma nitração e nenhuma sulfonação é realizada, e que depois o produto resultante é redissolvido em ácido sulfúrico para efetuar a sulfonação e é sulfonado em uma temperatura mais alta.

2. Processo para preparação de um polímero nitrado e sulfonado apresentando esqueletos arílicos, **caracterizado** pelos fatos de que o polímero que tem um esqueleto arílico é nitrado e sulfonado na mesma etapa reacional pela dissolução do polímero em ácido sulfúrico com uma concentração entre 90 e 100%, subseqüentemente sofre uma adição de ácido nítrico com uma concentração de entre 70 e 100% e ajuste da temperatura reacional de tal forma que a nitração e a sulfonação do polímero ocorra simultaneamente ou em etapas imediatamente sucessivas.

3. Processo para a preparação de um polímero aminado e sulfonado de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de compreender o tratamento do polímero com um agente redutor sob condições tais que os grupos NO₂ do polímero sejam reduzidos aos grupos amino primários.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pelo fato de que os grupos amino primários do

polímero arílico sulfonado e aminado são transformados em grupos amônio quaternários.

5 5. Membrana polimérica **caracterizada** pelo fato de compreender um polímero produzido de acordo com o processo da reivindicação 1 ou da reivindicação 2.

10 6. Processo para a preparação de uma membrana polimérica **caracterizado** pelo fato de compreender a dissolução de um polímero produzido pelo processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2 em um solvente dipolar aprótico como DMF (dimetil-formamida) e/ou NMP (N-metil-pirrolidona e/ou N-metil-2-pirrolidona), para formar uma solução polimérica, filtração e degasagem da solução polimérica, 15 espalhamento de um filme delgado da solução polimérica sobre um suporte, remoção do solvente.

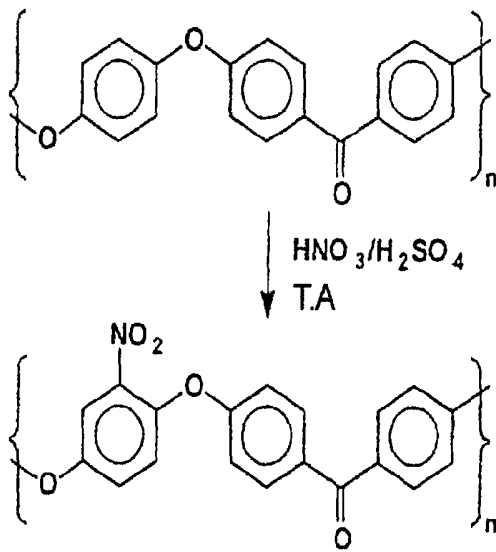


FIG 1

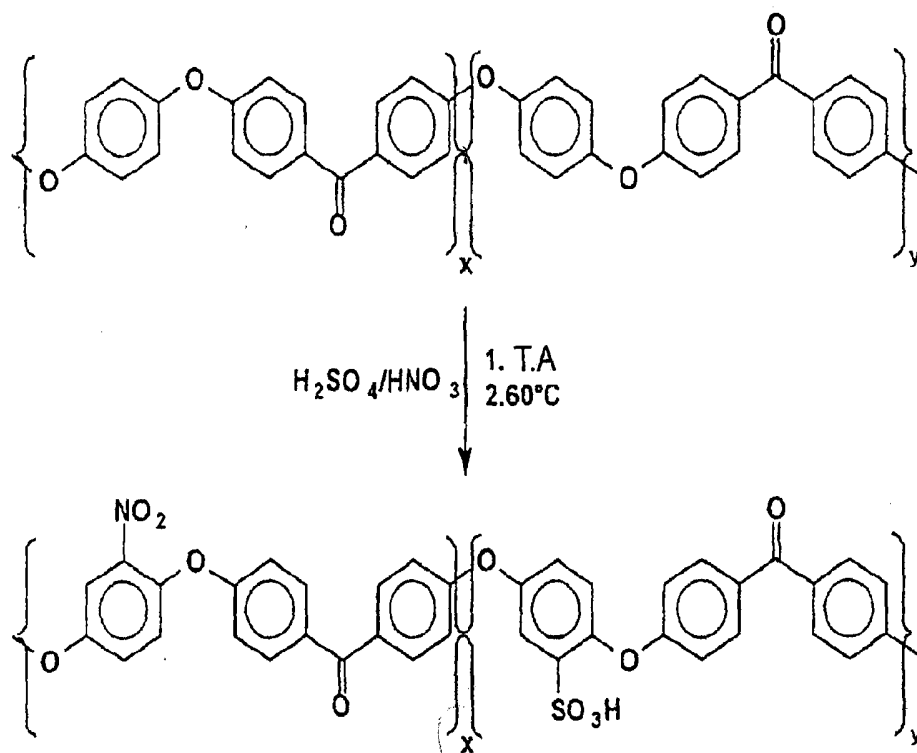


FIG 2

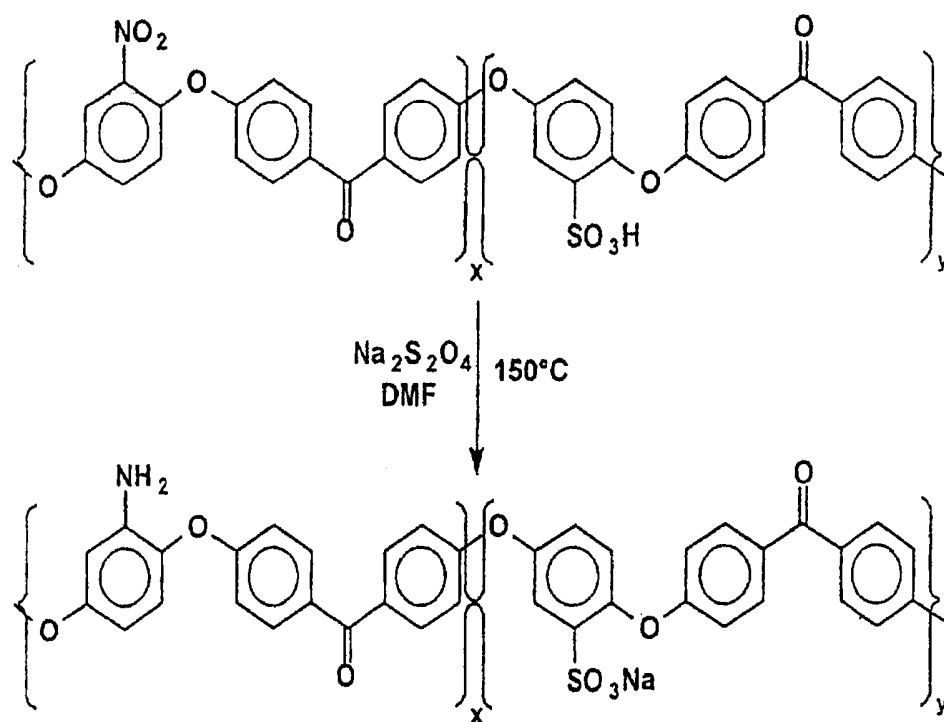


FIG 3

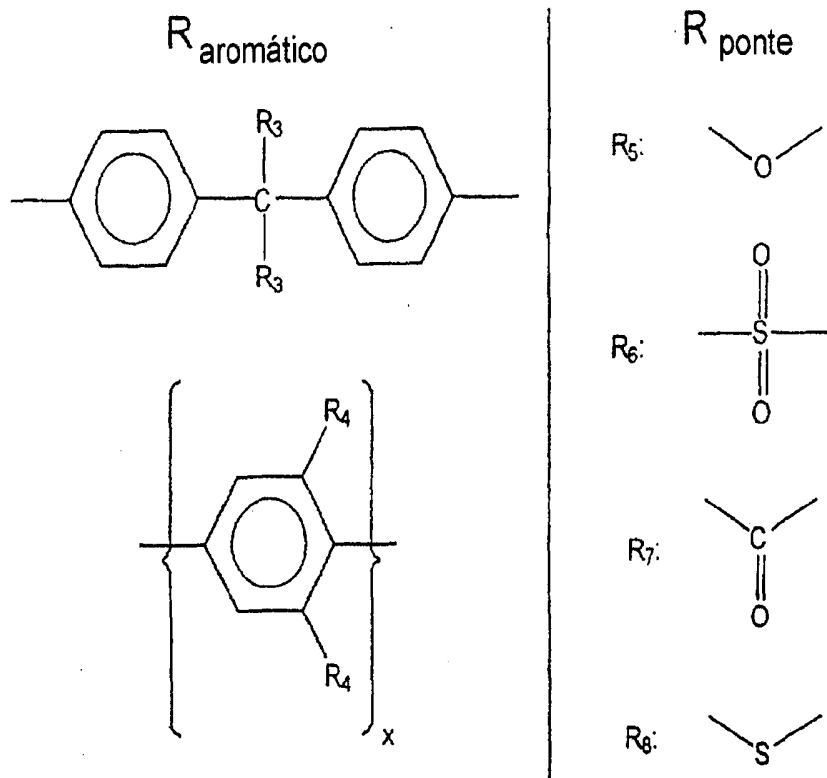


FIG 4

RESUMO

"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UM POLÍMERO NITRADO E SULFONADO APRESENTANDO ESQUELETOS ARÍLICOS, MEMBRANA POLIMÉRICA COMPREENDENDO TAL POLÍMERO E PROCESSO PARA A
5 PREPARAÇÃO DE TAL MEMBRANA"

A invenção refere-se a um método para a produção de polímeros de cadeia principal arila nitrados e, opcionalmente, sulfonados e aminados e, opcionalmente,
10 sulfonados, além de polímeros de cadeia principal arila assim modificados. Polímeros de cadeia principal arila (por exemplo (1)) são nitrados por dissolução em solventes caros, tóxicos e ambientalmente perigosos. Polímeros de cadeia principal arila que fossem seletiva e
15 simultaneamente nitrados e sulfonados não eram anteriormente conhecidos na literatura. O método da invenção torna possível produzir polímeros de cadeia principal arila nitrados (e opcionalmente sulfonados (2)) ou aminados após a redução (e opcionalmente sulfonados) de
20 baixo custo, sem nenhum solvente orgânico. A nitração (e opcionalmente sulfonação adicional) dos polímeros de cadeia principal arila ocorre por dissolução em ácido sulfúrico concentrado e por adição de quantidades desejadas de ácido nítrico a diferentes temperaturas e com diferentes tempos
25 de agitação. A reação pode ser realizada (a) como um processo em duas etapas: nitração seguida por isolamento do polímero, então, sulfonação opcional, e (b) como um processo em etapa única: nitração e sulfonação simultâneas (2). Os polímeros nitrados (ou adicionalmente sulfonados)
30 podem ser, então, reduzidos para formar polímero aminado (ou adicionalmente sulfonado). Os polímeros podem ser reagidos com outros polímeros para formar misturas de polímeros. Os polímeros e as misturas de polímeros podem ser usados como membranas de condução de íons em processos
35 de eletromembrana.