



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

(21) **PI0613292-8 A2**

(22) Data de Depósito: 12/07/2006
(43) Data da Publicação: 28/12/2010
(RPI 2086)



* B R P I 0 6 1 3 2 9 2 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*
C08G 73/00
C08G 73/22
C08G 69/32

(54) Título: **MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE POLIBENZOBISOXAZOL**

(30) Prioridade Unionista: 13/07/2005 US 11/180,234

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

(72) Inventor(es): Kiu-Seung Lee

(74) Procurador(es): Cristiane Araújo Rodrigues

(86) Pedido Internacional: PCT US2006026872 de 12/07/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/008887 de 18/01/2007

(57) Resumo: MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE POLIBENZOBISOXAZOL. A presente invenção refere-se a um método de fabricação do polibenzobisoxazol contendo polímero, utilizando polímero não-polibenzobisoxazol, por meio da hidroxilação do polímero, formação do polímero solidificado e aquecimento do polímero solidificado em que ocorre fechamento dos anéis no polímero hidroxilado.

“MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE POLIBENZOBISOXAZOL”

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um método de fabricação do polibenzobisoxazol contendo polímeros. Isso é conseguido por meio da
5 formação, em primeiro lugar, do polímero não-polibenzobisoxazol e conversão das unidades de repetição do polímero em polibenzobisoxazol.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Fibras formadas a partir de polímeros similares a varas são comumente utilizadas em uma série de aplicações que incluem vestuário
10 resistente a balas, cordas, cabos e cortes. Polímeros de polibenzobisoxazol fornecem excelentes propriedades físicas devido à sua estrutura similar a vara.

Fibras de polímeros similares a varas são tipicamente formadas por meio da extrusão de solução de polímero através de fiação. Devido à solubilidade limitada de polímeros de cis-polibenzobisoxazol (c-PBO) tais como
15 poli(benzo[1,2-d:5,4-d']bisoxazol-2,6-diil-1,4-fenileno), fibras produzidas a partir desses polímeros são tipicamente fiadas a partir de ácidos minerais fortes tais como ácido polifosfórico (PPA). Ácido polifosfórico residual presente na fibra ao longo do tempo pode causar degradação das propriedades físicas da fibra.

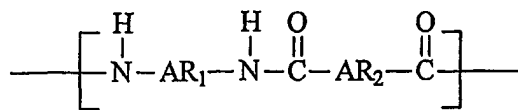
Além disso, no lugar das fibras, polímeros tais como na forma de
20 filmes ou folhas também são úteis.

O que é necessário, portanto, é método de produção de polímeros tais como isômeros cis de polímeros de polibenzobisoxazol sem o uso de ácido polifosfórico.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

25 A presente invenção refere-se ao método de fabricação de polibenzobisoxazol que contém polímero, que compreende as etapas de:

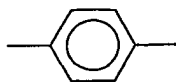
(a) formação da solução de polímero que compreende solvente e polímero que possui a estrutura:



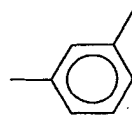
Estrutura I

em que:

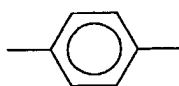
- Ar₁ é:



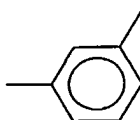
ou:



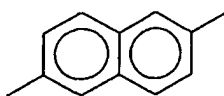
- Ar₂ é:



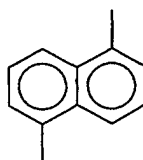
ou:



ou:



ou:



5

(b) contato da solução de polímero de (a) com agente oxidante na presença de ácido alquil carboxílico que fornece átomos de oxigênio para hidroxilar pelo menos uma parte de Ar₁, na formação do polímero hidroxilado com grupos orto hidroxila;

(c) formação do polímero solidificado a partir do polímero

hidroxilado da etapa (b); e

(d) aquecimento do polímero solidificado para formar fechamento dos anéis de pelo menos uma parte dos grupos orto-hidroxila.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

5 A presente invenção refere-se a método de elaboração de polímero que contém polibenzobisoxazol por meio da produção em primeiro lugar de polímero de poliamida aromática e conversão subsequente do polímero de poliamida aromática em polímero que contém polibenzobisoxazol.

A etapa inicial no procedimento de reação envolve a formação de
10 solução do polímero da Estrutura I que é conforme definido na Descrição Resumida da Invenção. Solventes típicos na formação da solução incluem, mas sem limitar-se a ácido sulfúrico, ácido polifosfórico, ácido metanossulfônico, n-metilpirrolidinona, dimetilformamida, dimetilacetamida e tetraidrofuran. Preferencialmente, o solvente é ácido sulfúrico ou n-
15 metilpirrolidinona. De maior preferência, o solvente é ácido sulfúrico.

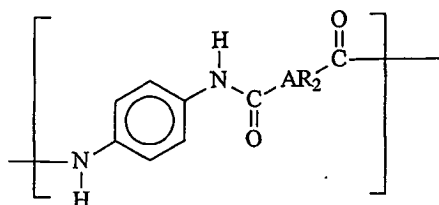
Os polímeros da Estrutura I são conhecidos na técnica e podem ser formados por meio de reação de diamina aromática e diácido aromático.

Monômeros de diamina apropriados incluem, mas sem limitar-
20 se a p-fenileno diamina, m-fenileno diamina, 4,4'-difenildiamina, 3,3'-difenildiamina, 3,4'-difenildiamina, 4,4'-oxidifenildiamina, 3,3'-oxidifenildiamina, 3,4'-oxidifenildiamina, 4,4'-sulfonildifenildiamina, 3,3'-sulfonildifenildiamina, 4,4'-sulfonildifenildiamina, 3,3'-sulfonildifenildiamina e 3,4'-sulfonildifenildiamina. Preferencialmente, a diamina aromática é m-
25 fenileno diamina ou p-fenileno diamina. Monômeros diácidos apropriados incluem, mas sem limitar-se a ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 4,4'-oxidibenzóico, ácido 3,3'-oxidibenzóico, ácido 3,4'-oxidibenzóico, ácido 4,4'-sulfonildibenzóico, ácido 3,3'-

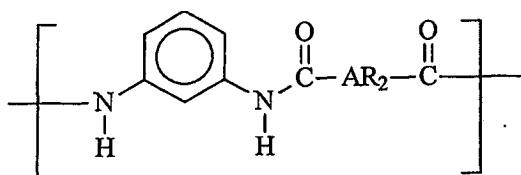
sulfonildibenzóico, ácido 3,4'-sulfonildibenzóico, ácido 4,4'-dibenzóico, ácido 3,3'-dibenzóico e ácido 3,4'-dibenzóico. Preferencialmente, o monômero diácido é ácido tereftálico, ácido isoftálico ou ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, em que ácido tereftálico é o de maior preferência.

- 5 As representações estruturais a seguir ocorrem quando Ar1 é conforme definido:

ESTRUTURA IA

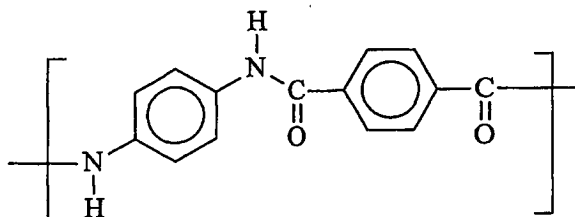


ESTRUTURA IB



Polímero de estrutura I preferido possui a estrutura:

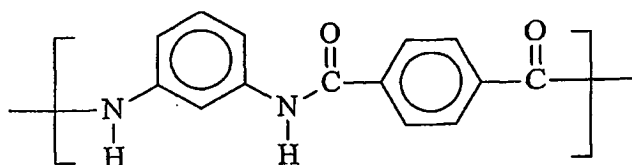
ESTRUTURA IC



Esta estrutura Ic é comumente indicada como PPD-T.

Polímero de estrutura I preferida adicional possui a estrutura:

ESTRUTURA ID



Esta estrutura Id é comumente denominada MPD-T.

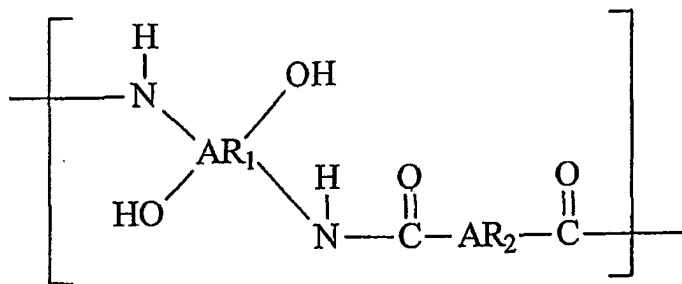
Etapa adicional do procedimento de reação compreende a hidroxilação de grupos Ar_1 da Estrutura I, que resulta em grupos orto hidroxila. A etapa de hidroxilação envolve o uso de ácido alquil carboxílico e agente oxidante. Ácidos alquil carboxílicos apropriados incluem ácido fórmico, ácido acético, ácido propanóico, ácido butanóico e similares. Preferencialmente, o ácido alquil carboxílico é ácido fórmico ou ácido acético. De maior preferência, o ácido alquil carboxílico é ácido acético. Os ácidos alquil carboxílicos possuem constante de dissociação menor que a de ácido sulfúrico e contêm o oxigênio necessário para a hidroxilação.

Os agentes oxidantes apropriados incluem ácido nitrosilsulfúrico, tetraacetato de chumbo e nitrato de sódio. Preferencialmente, o agente oxidante é ácido nitroxilsulfúrico.

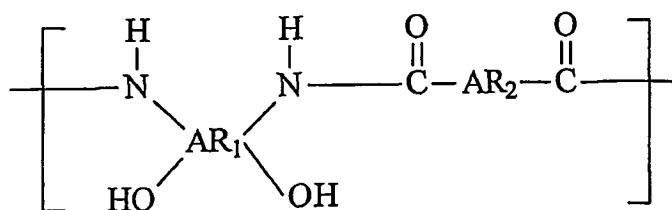
Preferencialmente, o agente oxidante é adicionado à solução de polímero que contém o ácido com agitação mecânica sob atmosfera inerte. Por atmosfera inerte, indica-se atmosfera que é essencialmente não reativa. Atmosferas inertes apropriadas incluem, mas sem limitar-se a nitrogênio, hélio e gases nobres.

Com hidroxilação de grupos Ar_1 das Estruturas I, o seguinte estará presente no polímero:

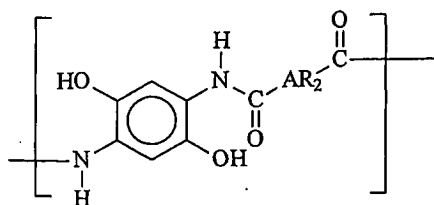
ESTRUTURA II TRANS



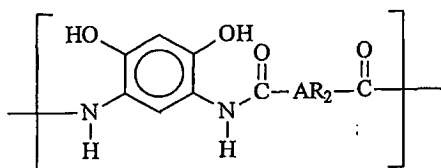
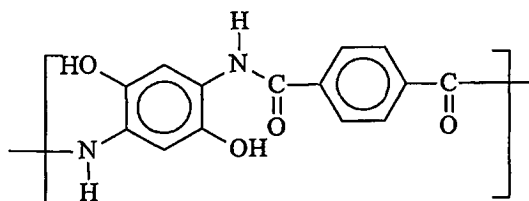
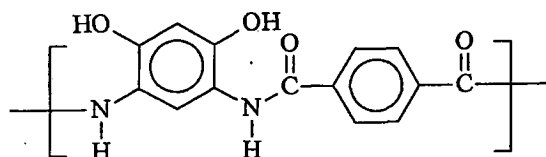
ou:

ESTRUTURA II Cis

As estruturas hidroxiladas correspondentes para Ia, Ib, Ic e Id são as seguintes:

ESTRUTURA IA

5

ESTRUTURA IB**ESTRUTURA IC****ESTRUTURA ID**

Compreende-se que, na etapa de hidroxilação típica, apenas parte dos grupos Ar₁ será hidroxilada. Conseqüentemente, na maior parte dos casos, grupos Ar₁ não reagidos estarão presentes no polímero final.

10

Etapa adicional do método envolve a formação de polímero

solidificado a partir do polímero em que grupos Ar_1 contêm grupos orto hidroxila (bem como o polímero que contém grupos Ar_1 não reagidos). A etapa pode ser realizada com métodos conhecidos e convencionais na formação de polímeros de poliamida aromática incluindo fibras. Esta etapa pode ser realizada por meio de qualquer método que forme polímero sólido a partir de solução tal como filme ou fibra. Fibras da solução podem ser elaboradas por meio de fiação úmida, fiação a jato seco (espaço de ar), fiação atenuada por jato, fiação centrífuga, eletrofiação e outras. Exemplos dos métodos mais úteis para a fiação de fibras de acordo com a presente invenção podem ser encontrados nas Patentes Norte-Americanas nº 3.869.429, 3.869.430 e 3.767.756. Após a formação de polímeros sólidos, o polímero hidroxilado pode ser processado por meio de métodos conhecidos na técnica para reduzir a quantidade de solvente residual e melhorar as propriedades mecânicas do polímero, tais como lavagem, modificação de pH, tratamento a quente, secagem e cristalização. Preferencialmente, os polímeros são coagulados em banho de água, lavados em segundo banho de água, neutralizados em banho de neutralização e secos.

A etapa adicional no procedimento de reação emprega aquecimento do polímero sólido formado. A etapa de aquecimento resulta no fechamento de anéis de parte dos grupos Ar_1 que contêm grupos orto hidroxila. Faixa de temperatura apropriada para conveniência é de 170 a 280 °C, preferencialmente 185 a 250 °C, em que a temperatura de maior preferência é de 200 a 240 °C. Tempos de aquecimento típicos variam de cinco a sessenta segundos.

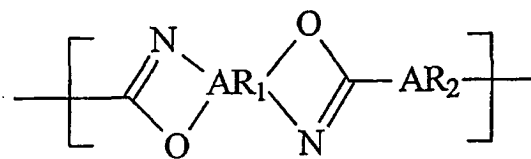
Conseqüentemente, é formado polímero que contém oxazol.

Compreende-se, no caso de fibra, que a fibra durante aquecimento pode ser submetida a tensão que é conhecida na formação

de fibras. Tensão apropriada encontra-se em faixa de 1,0 a 18,0 gramas por denier (gdp), em que 2,0 a 10,0 gpd é preferida e 2,5 a 5,0 gpd é de maior preferência.

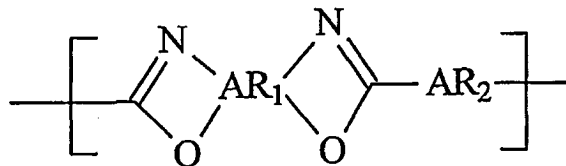
- Como resultado do fechamento de anéis, a fibra conterá unidades de repetição com a estrutura a seguir:

ESTRUTURA III TRANS



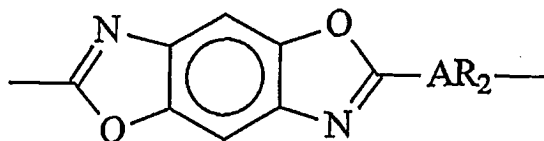
ou:

ESTRUTURA III CIS

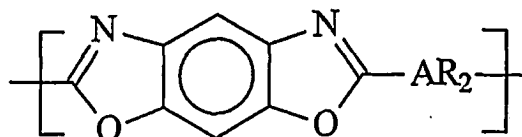


- As estruturas de anéis fechados correspondentes que resultam das estruturas IIa, b, c e d são as seguintes:

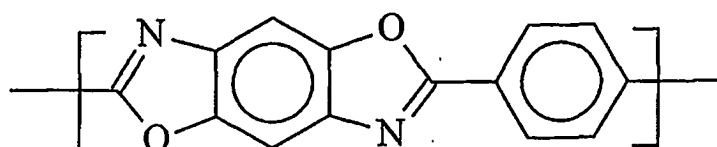
ESTRUTURA IIIA

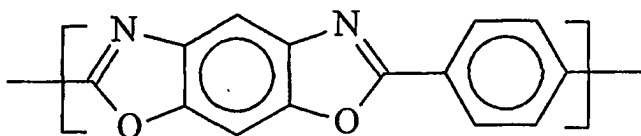


ESTRUTURA IIIB



ESTRUTURA IIIC



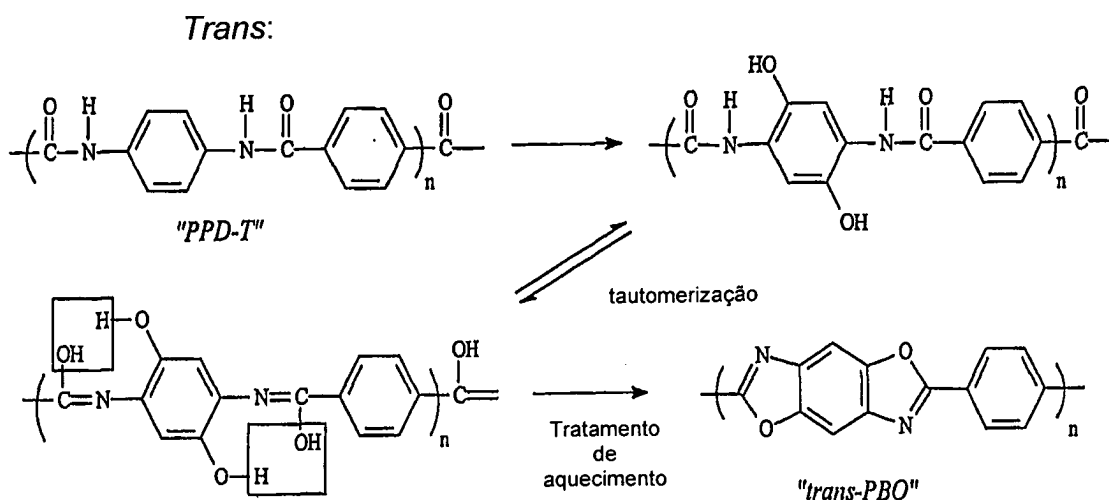
ESTRUTURA III D

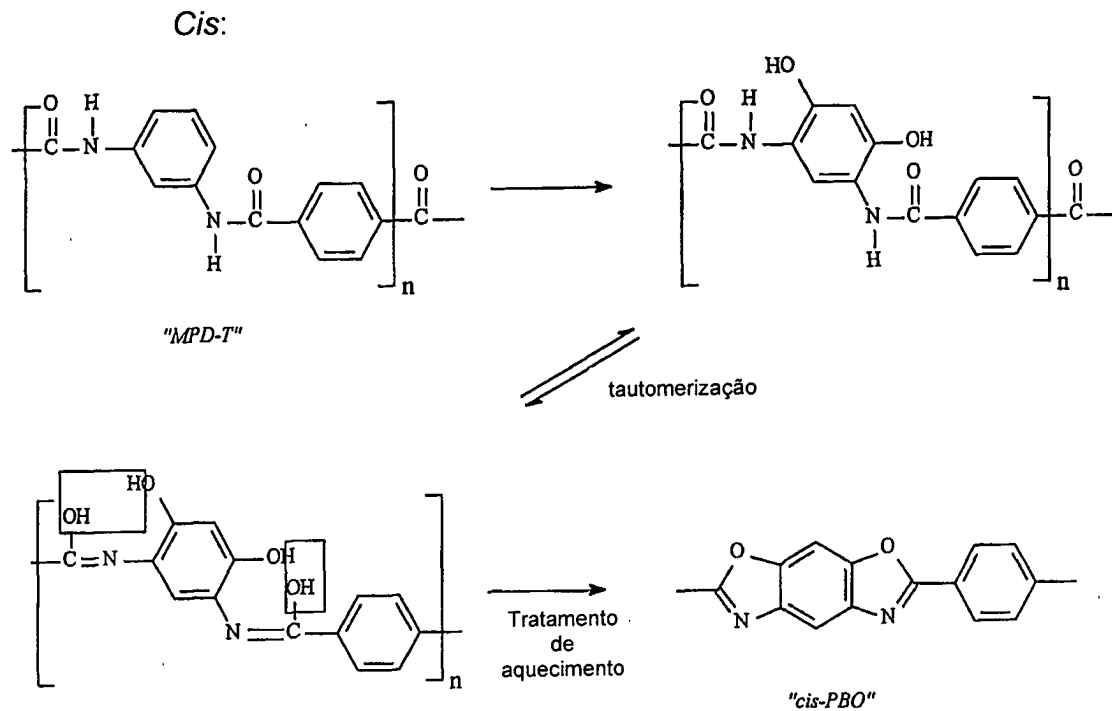
Compreende-se na etapa de aquecimento que tipicamente apenas uma parte dos grupos Ar_1 que contêm grupos orto hidroxila resultará em fechamento de anéis, ou seja, polímero que contém oxazol. Acredita-se, entretanto, que pelo menos 30% e, geralmente, mais de 50% dos grupos orto hidroxila serão convertidos.

Na presente invenção, portanto, o polímero final conterá tipicamente unidades de repetição pelo menos da estrutura III e pelo menos uma dentre a estrutura I e a estrutura II. Encontra-se dentro do escopo da presente invenção, entretanto, que a estrutura III está presente somente com uma dentre a estrutura I ou a estrutura II.

Também para o procedimento de reação, a designação em uso de Ia resultará em IIa para hidroxilação e IIIa para fechamento de anéis. De forma similar, as designações b, c e d são aplicáveis em espécie de polímero inicial antes da hidroxilação e antes do fechamento de anéis.

Conforme descrito anteriormente, os materiais de partida preferidos da estrutura Ic ou Id são PPD-T ou MPD-T. O seguinte indica representação esquemática do procedimento de reação:





MÉTODOS DE TESTE

Tenacidade, alongamento e módulo são determinados de acordo com ASTM D 3822. Tenacidade (tenacidade na quebra), alongamento até a quebra e módulo de elasticidade são determinados rompendo-se fibras de teste em aparelho de teste Instron. Tenacidade é relatada como tensão de rompimento dividida por densidade linear. Módulo é relatado como inclinação da curva de tensão inicial/estiramento convertida nas mesmas unidades de tenacidade. Alongamento é o aumento percentual do comprimento na quebra.

Viscosidade Inerente é a razão entre o logaritmo natural da viscosidade relativa e a concentração em massa do polímero, conforme medido com relação a solução de 0,5 g do polímero em 100 ml de ácido sulfúrico concentrado a 25 °C.

Viscosidade Relativa é a razão entre a viscosidade do polímero em solução e a do solvente expressa como o tempo de efluxo da solução dividido pelo tempo de efluxo do solvente sob temperatura constante.

Nos exemplos a seguir, todas as partes e percentuais são em peso a menos que indicado em contrário.

EXEMPLOS**EXEMPLO 1**

Uma chaleira de reação equipada com entrada/saída de nitrogênio e agitador de cesto dirigido por ar sob alta pressão foi colocada em banho de óleo de silicone. Adicionou-se 3,0 gramas de PPD-T (p-fenilenotereftalamida) com viscosidade inerente de 6,0 e 100 gramas de ácido sulfúrico sob nitrogênio e a mistura foi gradualmente aquecida até cerca de 70 °C para formar solução. A esta solução, adicionou-se 1,68 gramas de ácido nitrosilsulfúrico (95%) e 1 grama de ácido acético. O percentual molar de ácido nitrossulfúrico (NSA) com base em NSA e PPD-T foi de 50,0%. A solução foi agitada por doze horas a 70°C sob nitrogênio. A cor da solução mudou de amarelo para verde azulado como resultado da reação de hidroxilação. A solução resultante foi precipitada em meio aquoso à temperatura ambiente, lavada por cinco vezes, cada vez com cerca de 200 ml de água, e finalmente neutralizada até pH de cerca de 9 com solução diluída de hidróxido de sódio. O polímero precipitado marrom amarelado foi filtrado e seco em forno a vácuo a 120 °C por uma noite sob nitrogênio. Amostra seca mas não tratada a quente foi enviada para análise elementar para determinação de C, H, N e O por meio do método de combustão padrão. Os resultados são os seguintes:

Elementos	C	H	O	N
PPD-T	69,21	4,14	11,81	11,60
Amostra	70,21	4,24	13,67	11,58

A partir do cálculo a seguir, determinou-se que cerca de 15% dos grupos Ar₁ (conforme definido para PPD-T) foram hidroxilados.

(O teor da amostra - O teor de controle PPD-T)/(O teor de 100% substituição - O teor de controle PPD-T)

$$(13,67 - 11,81) / (23,68 - 11,81) \times 100 = 1,86/11,87 \times 100 = 15,67\%$$

EXEMPLOS 2 A 7

20,4 kg de ácido sulfúrico a 100% e 0,21 kg de ácido acético foram congelados em misturador equipado com lâminas em espiral gêmeas sob nitrogênio. 4,9 kg de polímero PPD-T foram adicionados a esta calda de ácido sulfúrico congelado a -20 °C. A mistura foi agitada continuamente enquanto a temperatura aumentava gradualmente para cerca de 82 °C ao longo de período de quinze minutos. Várias quantidades de ácido nitrossulfúrico foram adicionadas à solução conforme exibido na Tabela 1. A mistura foi agitada por duas horas adicionais com mistura vigorosa a 82 °C sob nitrogênio. A solução de polímero (coloração verde escura) foi fiada na forma de fibra por meio de fiação de espaço de ar padrão conforme descrito em USP 3.819.587 para formar fio de 400 denier com filamentos de 1,5 dpf. O fio foi tratado a quente em seguida para efetuar fechamento de anéis sob temperatura de 185 °C por quinze minutos.

TABELA 1

Exemplos	% molar de NSA/PPD-T	Fio inerente	Tenacidade (gpd)	Alongamento (%)	Módulo (gpd)
2	14,1	7,06	19,3	3,61	520
3	21,1	6,62	20,3	3,70	550
4	28,3	6,84	19,1	3,65	577
5	35,5	5,97	22,1	3,85	609
6	42,4	5,95	22,3	3,79	634
7	0	5,98	17,4	2,72	529

Na Tabela 1, o percentual molar para PPD-T indica a estrutura de fórmula repetida.

EXEMPLO 8

Em uma chaleira de reação de um litro seca equipada com entrada e saída de nitrogênio e agitador de cesto, foram adicionadas 97 partes de 100,1% ácido sulfúrico, três partes de poli(p=fenilenotereftalamida) (PPD-T)

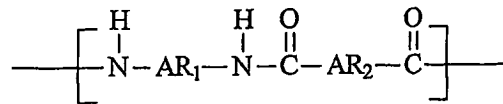
com viscosidade inerente de 6,3 e três partes de ácido nitrosilsulfúrico. A mistura foi aquecida a 50 °C e agitada por cinco horas sob nitrogênio ou até a completa dissolução de todo o polímero PPD-T. Foram adicionadas três partes de ácido acético glacial, a temperatura foi elevada para 75 °C e agitou-se por 5 três horas adicionais. Pequena parte da solução de polímero verde claro resultante foi colocada em placa de vidro e engordurada até filme fino utilizando bisturi de 20 mil. O filme de polímero foi imerso em água destilada em bandeja de vidro a fim de extrair ácido sulfúrico. O filme polimérico resultante foi lavado por várias vezes para remover ácido sulfúrico residual até que o líquido 10 exibisse pH neutro. O filme resultante foi colocado em forno a vácuo a 120 °C para secagem. O filme resultante possui coloração marrom clara. O filme seco foi colocado em forno a 250 °C por dez minutos para tratamento a quente para ciclização. Amostra de filme seco mas não tratado a quente foi apresentada para análise elementar de C, H, N e O junto com polímero de PPD-T controle 15 para determinar o grau de hidroxilação. Os resultados são os seguintes:

Elementos	C	H	O	N
PPD-T	69,21	4,14	11,81	11,60
Amostra	70,21	4,24	13,67	11,58

REIVINDICAÇÕES

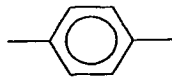
1. MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE POLIBENZOBISOXAZOL, que contém polímero caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

- (a) formação da solução de polímero que compreende solvente e polímero que possui a estrutura:

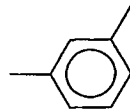


em que:

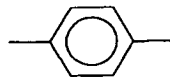
- Ar₁ é:



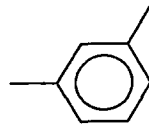
ou:



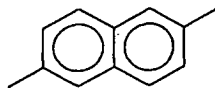
- Ar₂ é:



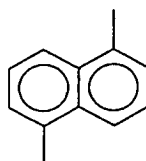
ou:



ou:



ou:



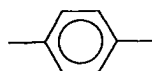
- (b) contato da solução de polímero de (a) com agente oxidante

na presença de ácido alquil carboxílico que fornece átomos de oxigênio para hidroxilar pelo menos uma parte de Ar_1 , na formação do polímero hidroxilado com grupos orto hidroxila;

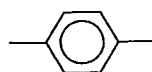
(c) formação do polímero solidificado a partir do polímero hidroxilado da etapa (b); e

(d) aquecimento do polímero solidificado para formar fechamento dos anéis de pelo menos uma parte dos grupos orto-hidroxila.

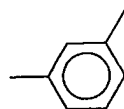
2. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que Ar_1 é:



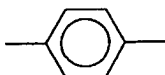
3. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que Ar_2 é:



4. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que Ar_1 é:



5. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que Ar_2 é:



6. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o agente oxidante é ácido nitrossulfúrico, tetraacetato de chumbo ou nitrato de sódio.

7. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o agente oxidante é ácido nitrossulfúrico.

8. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato de que o ácido alquil carboxílico é ácido fórmico ou ácido acético.

9. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o ácido alquil carboxílico é ácido acético.

10. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o aquecimento encontra-se em uma faixa de 170 a 280°C.

RESUMO**“MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE POLIBENZOBISOXAZOL”**

A presente invenção refere-se a um método de fabricação do polibenzobisoxazol contendo polímero, utilizando polímero não-
5 polibenzobisoxazol, por meio da hidroxilação do polímero, formação do polímero solidificado e aquecimento do polímero solidificado em que ocorre fechamento dos anéis no polímero hidroxilado.