



(19) INSTITUTO NACIONAL  
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL  
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 91038 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)  
D01F006/60 A D01D005/38 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

|  |  |
|--|--|
| (22) <i>Data de depósito:</i> 1989.06.30                             | (73) <i>Titular(es):</i><br>E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.<br>- ESTADO DE DELAWARE US   |
| (30) <i>Prioridade:</i> 1988.06.30 US 213741<br>1989.06.05 US 358811 |  |
| (43) <i>Data de publicação do pedido:</i><br>1990.02.08              | (72) <i>Inventor(es):</i><br>ROLAND THEODORE BRIERRE US<br>STEPHAN CLAUDE DE LA VEAUX US<br>JAMES E. GEARY, JR. US<br>WESLEY MEMEGER, JR. US<br>MICHAEL L. TRANCYNGER US |
| (45) <i>Data e BPI da concessão:</i><br>06/94 1994.06.17             | (74) <i>Mandatário(s):</i><br>ANTÓNIO LUÍS LOPES VIEIRA DE SAMPAIO<br>RUA DE MIGUEL LUPI 16 R/C 1200 LISBOA PT   |

(54) *Epígrafe:* PROCESSO E INSTALAÇÃO PARA A PREPARAÇÃO DE POLPA DE PARA-ARAMIDA E POLPA ASSIM  
OBTIDA

(57) *Resumo:*

[Fig.]

MEMÓRIA DESCRITIVA  
DA  
PATENTE DE INVENÇÃO

Nº 91.038

NOME: E. I. Du Pont de Nemours and Company, norte-americana, com sede em Wilmington, Estado de Delaware, Estados Unidos da América,

EPIGRAFE: "Processo e instalação para a preparação de polpa de para-aramida e polpa assim obtida"

INVENTORES: Roland Theodore Brierre,  
Stephan Claud de la Veaux,  
James E. Geary, Jr.,  
Wesley Memeger, Jr.,  
Michael L. Trancynger,

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

Prioridade:- U.S.A., 30.06.1988, sob o Nº 213,741,  
05.06.1989, sob o Nº 358,811,

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

---

"PROCESSO E INSTALAÇÃO PARA A PREPARAÇÃO DE POLPA DE PARA-ARAMIDA E POLPA ASSIM OBTIDA"

Enquadramento Geral da Invenção

A presente invenção diz respeito a um método e a uma máquina para a produção de polpa de para-aramida e à polpa assim obtida.

A procura industrial de polpa de para-aramida, tal como a polpa de poli-(p-fenileno-tereftalamida), vendida sob a marca de comércio Kevlar<sup>®</sup>, por E. I. du Pont de Nemours & Co., tem aumentado continuamente. Devido à estabilidade a elevada temperatura, à resistência mecânica e à resistência ao desgaste, a polpa de para-aramida está a ser utilizada cada vez mais em calços de travões e empanques para substituir o amianto que, como se sabe, apresenta riscos para a saúde. A polpa de para-aramida está também a ser utilizada em papéis recentemente desenvolvidos, laminados e compósitos para aplicações que necessitam de elevada resistência mecânica e estabilidade à temperatura.

A maior parte da polpa de para-aramida é produzida ficando em primeiro lugar filamentos contínuos orientados de polímero de para-aramida de acordo com o processo de fiação por via húmida de jacto seco, referido na patente de invenção norte-americana número 3.767.756 e transformando então mecanicamente os filamentos em polpa. No entanto, a operação de fiação de para-aramida é um processo dispendioso e complicado. Para descre-

**BAD ORIGINAL**

ver resumidamente o processo, o polímero é dissolvido em ácido sulfúrico a 100 % para originar um produto de fiação opticamente anisotrópico. O material de fiação anisotrópico é fiado através de uma folga de ar em condições cuidadosamente controladas para dentro de um banho de coagulação . Tipicamente, os filamentos fiados são também lavados e secos antes da transformação mecânica em polpa. É também geralmente necessário usar equipamento de corte das fibras especializado para cortar os filamentos contínuos em comprimentos uniformes curtos antes da formação de polpa.

Muito embora se tenham realizado tentativas para produzir polpa de para-aramida sem primeiro fiar a fibra, não foi até agora desenvolvido nenhum processo comercialmente exequível para assim produzir polpa de para-aramida apropriada para as utilizações correntes finais.

#### Sumário da Invenção:

A presente invenção proporciona um método para a produção de polpa de para-aramida e uma nova polpa produzida por este método. O método inclui a formação de uma solução líquida que se polimeriza activamente contendo cadeias de polímero de para-aramida, fazendo contactar sob agitação quantidades geralmente estequiométricas de um halogeneto de diácido aromático que consiste essencialmente em halogeneto de diácido aromático na orientação para e de uma diamina aromática consistindo essencialmente em diamina aromática orientada na posição para no seio de um sistema dissolvente de amidas substancialmente anidro. Numa forma de realização preferida da presente invenção, pelo menos cer-

ca de 80 % em moles da diamina aromática é p-fenileno-diamina e, é pelo menos cerca de 80 % em moles do halogeneto de diácido aromático é cloreto de tereftaloílo. A solução líquida é submetida, quando a viscosidade inerente de para-aramida está compreendida entre cerca de 1 e cerca de 4, e um escoamento de orientação que origina uma solução líquida anisotrópica que contém domínios de cadeias de polímero dentro dos quais as cadeias de polímero de para-aramida são substancialmente orientadas no sentido do escoamento. A solução líquida anisotrópica é então incubada durante pelo menos um intervalo de tempo com a duração suficiente para que a solução gelifique, sendo a incubação iniciada quando a solução tem uma viscosidade suficiente para geralmente manter a orientação das cadeias de polímero na solução anisotrópica. O gel resultante é cortado, em intervalos escolhidos, transversalmente em relação à orientação das cadeias de polímero no gel. A polpa de para-aramida pode então ser isolada a partir do gel.

De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, proporciona-se o escoamento de orientação submetendo a extrusão a solução através de um cunho para originar uma massa alongada na solução anisotrópica, proporcionando a extrusão com vantagem uma taxa de corte média de pelo menos cerca de 100 seg.<sup>-1</sup>. Mais vantajosamente, a taxa de corte média é menor do que cerca de 50 seg.<sup>-1</sup>. De acordo com esta forma de realização da presente invenção, a incubação realiza-se inicialmente enquanto se transporta a massa da solução alongada afastando-a do cunho com uma velocidade não menor do que a velocidade da massa que sai do cunho, preferivelmente depositando a mas

BAD ORIGINAL

sa numa superfície geralmente horizontal que se desloca afastando-se do cunho. É também vantajoso continuar a incubação depois da formação de gel para aumentar a viscosidade inerente da polpa e/ou promover o crescimento aumentado da fibrila na polpa produzida pelo método. Na forma de realização preferida da presente invenção que emprega o cunho de extrusão, a incubação em contínuo é vantajosamente realizada depois de o gel ter sido cortado transversalmente para facilitar a armazenagem do material em incubação.

A polpa de para-aramida é isolada do gel cortado transversalmente utilizando, por exemplo, um moinho de argamassa contendo uma solução alcalina aquosa. No moinho, o gel é neutralizado e coagulado e é simultaneamente reduzido de tamanho para produzir uma suspensão de polpa da qual se recupera facilmente a polpa.

De acordo com uma outra forma de realização preferida da presente invenção, o cunho empregado no processo para a produção de polpa de para-aramida é um aparelho de orientação do escoamento que proporciona um percurso de passagem alongado definido pelas superfícies interiores e proporciona uma camada de fluido que não coagula nas superfícies interiores, para diminuir o contacto da solução de polímero que se polimeriza activamente com as superfícies interiores e evitar que os depósitos se acumulem e possam bloquear o percurso de passagem. Num aparelho de orientação de escoamento de acordo com a presente invenção, as paredes que definem o percurso de escoamento alongado substancialmente de maneira completa são porosas.

O método de acordo com a presente invenção produz pol-

pa directamente a partir da mistura resultante da reacção de polimerização sem fiação e elimina a necessidade de solventes de fiação especiais. De acordo com a forma de realização mais preferida da presente invenção, em que a para-aramida é um homopolímero de poli-(p-fenileno-tereftalamida), os únicos produtos químicos necessários para o método são p-fenileno-diamina, cloreto de tereftaloílo e, por exemplo, N-metil-pirrolidona e cloreto de cálcio para o sistema dissolvente da amida. O método é particularmente bem apropriado para a produção contínua de polpa à escala comercial.

A polpa de para-aramida de acordo com a presente invenção consiste essencialmente em fibras curtas semelhantes a polpa constituída por feixes de fibrilas de diâmetro sub-micrónico de para-aramida isenta de grupos ácido sulfónico e tendo uma viscosidade inerente compreendida entre cerca de 2,0 e cerca de 4,5 e tendo um diâmetro compreendido entre cerca de 1 micrómetro e cerca de 150 micrómetros e um comprimento compreendido entre cerca de 0,2 milímetro e cerca de 35 milímetros. A polpa tem um índice de cristalinidade de pelo menos cerca de 50, um tamanho das cristalites de menos do que cerca de 40 angstrom e uma área superficial unitária maior do que cerca de 2 m<sup>2</sup>/g. Preferivelmente, as fibrilas sub-micrónicas consistem essencialmente em poli-(fenileno-tereftalamida). A nova polpa de para-aramida produzida pelo método de acordo com a presente invenção pode surpreendentemente ser utilizada de maneira semelhante à polpa produzida a partir de fibras fiadas muito embora a viscosidade inerente seja menor do que a da polpa produzida comer-

cialmente a partir de fibra fiada.

Breve Descrição dos Desenhos:

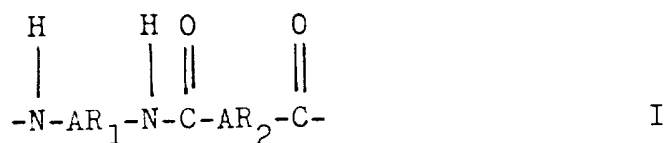
A Figura 1 ilustra diagramaticamente um processo preferido de acordo com a presente invenção.

A Figura 2 é uma vista parcialmente em corte e com partes retiradas de um aparelho para a orientação para o escoamento preferido de acordo com a presente invenção.

A Figura 3 é uma vista em secção transversal do aparelho da Figura 2, ao longo da linha 3-3.

Descrição Pormenorizada das Formas de Realização Preferidas:

O método de acordo com a presente invenção permite produzir polpa de para-aramida. O termo "para-aramida", tal como é empregado no presente pedido de patente de invenção, pretende-se que se refira a polímeros e copolímeros de poli-carbonamidas completamente aromáticas com a orientação para que consistem essencialmente em unidades repetidas de fórmula geral,



na qual

AR<sub>1</sub> e AR<sub>2</sub>, que podem ser iguais ou diferentes, representam grupos aromáticos bivalentes com a orientação para.

Pela expressão "com a orientação para" pretende-se significar que as ligações que prolongam a cadeia dos grupos aromáticos são ou coaxiais ou paralelas e dirigidas em sentidos opostos, por exemplo, grupos aromáticos substituídos ou insubsti

tuídos que incluem 1,4-fenileno, 4,4'-bifenileno 2,6-naftileno e 1,5-naftaleno. Os substituintes presentes nos grupos aromáticos devem ser não reactivos e, como se torna evidente posteriormente na presente memória descritiva, devem não afectar adversamente as características do polímero para a utilização na prática da presente invenção. São exemplos de substituintes apropriados aos grupos cloro, alquilo inferior e metoxi. Como também se torna evidente, o termo "para-aramida" também se pretende que abranja os copolímeros de para-aramida de dois ou mais comónómeros com a orientação para, incluindo quantidades mínimas de comónómeros em que as funções ácido e amina coexistem na mesma espécie aromática, por exemplo, copolímeros produzidos a partir de reagentes tais como cloridrato de cloreto de 4-amino-benzoílo, cloridrato de cloreto de 6-amino-2-naftaloílo e semelhantes. Além disso, pretende-se que a para-aramida compreenda copolímeros que contêm quantidades mínimas de comónómeros que comportam grupos aromáticos que não têm a orientação para, tais como, por exemplo, m-fenileno e 3,4'-bifenileno.

De acordo com a presente invenção, o método para a produção de polpa de para-aramida inclui fazer-se contactar num sistema dissolvente de amida quantidades geralmente estequiométricas de diamina aromática que consiste essencialmente em diamina aromática com a orientação para e halogenato de diácido aromático que consiste essencialmente em halogenato de um diácido aromático com orientação para, para originar um polímero ou um copolímero de acordo com a fórmula I mencionada anteriormente. A expressão "consiste essencialmente em" é utilizada na presente memória descritiva para indicar que podem ser utilizadas quanti

dades mínimas de diaminas aromáticas e de halogenetos de diácido que não têm orientação para e halogenetos de aminoácidos aromáticos com orientação para desde que as características do polímero resultante para a prática da presente invenção não sejam substancialmente alteradas. As diaminas aromáticas, os halogenetos de diácidos aromáticos e os halogenetos de aminoácidos aromáticos com a orientação para empregados na presente invenção devem ser tais que o polímero resultante tenha as características tipificadas pelas para-aramidas e formem uma solução opticamente anisotrópica da maneira referida no método de acordo com a presente invenção e provoquem a gelificação da solução de polimerização quando a viscosidade inerente do polímero estiver compreendida entre cerca de 1 e cerca de 4.

De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, pelo menos cerca de 80 % em moles da diamina aromática é p-fenileno-diamina e pelo menos 80 % em moles do halogeneto de diácido aromático é um halogeneto de tereftaloílo, por exemplo, cloreto de tereftaloílo. A parte restante da diamina aromática pode ser diferente de diamina com a orientação para, incluindo, por exemplo, 4,4'-diamino-bifenilo, 2-metil-p-fenileno-diamina, 2-cloro-p-fenileno-diamina, 2,6-naftaleno-diamina, 1,5-naftaleno-diamina, 4,4'-diamino-benzanilida, e semelhantes. Uma ou mais dessas diaminas com a orientação para podem ser empregadas em quantidades de até cerca de 20 % em moles em conjunto com p-fenileno-diamina. A parte restante de diamina aromática pode incluir diaminas que não têm a orientação para, tais como m-fenileno-diamina, 3,3'-diamino-bifenilo, 3,4'-diamino-bifenilo, 3,3'-oxi-difenileno-diamina, 3,4'-oxi-difenileno-diamina, 3,3'-sulfonil-difenileno-diamina, 3,4'-sulfonil-difenileno-diamina,

4,4'-oxi-difenileno-diamina, 4,4'-sulfonil-difenileno-diamina, e semelhantes, embora seja tipicamente necessário limitar a quantidades desses co-reagentes até cerca de 5 % em moles.

De maneira análoga, a parte restante do halogeneto de diácido pode ser constituída por halogenetos de ácido com a orientação para, tais como, por exemplo, cloreto de 4,4'-dibenzoílo, cloreto de 2-cloro-tereftaloílo, cloreto de 2,5-dicloro-tereftaloílo, cloreto de 2-metil-tereftaloílo, cloreto de ácido 2,6-naftaleno-dicarboxílico, cloreto de ácido 1,5-naftaleno-dicarboxílico, e semelhantes. Um ou misturas desses halogenetos de ácido com a orientação para podem ser empregados em quantidades de até cerca de 20 % em moles em conjunto com cloreto de tereftaloílo. Outros halogenetos de diácido que não são orientados na posição para podem ser empregados em quantidades que não ultrapassam geralmente em muito cerca de 5 % em moles, tais como cloreto de isoftaloílo, cloreto de 3,3'-dibenzoílo, cloreto de 3,4'-dibenzoílo, cloreto de 3,3'-oxi-dibénzoílo, cloreto de 3,4'-oxi-dibenzoílo, cloreto de 3,3'-sulfonil-dibenzoílo, cloreto de 3,4'-sulfonil-dibenzoílo, cloreto de 4,4'-oxi-dibenzoílo, cloreto de 4,4'-sulfonil-dibenzoílo, e semelhantes.

De igual modo, na forma de realização preferida da presente invenção invenção, pode utilizar-se até 20 % em moles de halogenetos de aminoácidos aromáticos com a orientação para.

Na forma de realização mais vantajosa da presente invenção, faz-se reagir p-fenileno-diamina com cloreto de tereftaloílo para produzir homopolímeros de poli-(p-fenileno-tereftalamida).

A diamina aromática e o halogeneto de diácido aromático são feitos reagir no seio de um sistema dissolvente da amida, pre

ferivelmente por processos de polimerização em solução a baixa temperatura (isto é, inferior a 60°C), semelhantes aos descritos na patente de invenção norte-americana número 3.063.966 de Kwolek e col., para a preparação de poli-(p-fenileno-tereftalamida) e na patente de invenção norte-americana número 3.869.429, concedida a Blades. As memórias descritivas das patentes de invenção norte-americanas números 3.063.966 e 3.869.429 são incorporadas na presente memória descritiva como referência. Os solventes de amidas ou as misturas destes solventes apropriados incluem N-metil-pirrolidona (NMP), dimetilacetamida e tetrametil-ureia que contêm um halogeneto de metal alcalino. É particularmente preferida a NMP e cloreto de cálcio, estando a percentagem de cloreto de cálcio no dissolvente compreendida entre cerca de 4 - 9 % com base no peso de NMP.

De acordo com a presente invenção, a polimerização em solução a baixa temperatura realiza-se, preferivelmente, preparando em primeiro lugar uma solução arrefecida da diamina no dissolvente de amida contendo halogeneto de metal alcalino. A esta solução adiciona-se o halogeneto do diácido preferivelmente em duas fases. Na primeira fase, o halogeneto de diácido é adicionado à solução de diamina arrefecida a uma temperatura compreendida entre 0°C e 20°C, com a proporção molar de halogeneto de ácido para diamina compreendida entre cerca de 0,3 e cerca de 0,5. A solução de "pré-polímero" de baixo peso molecular resultante é então arrefecida para eliminar o calor da reacção. Na segunda fase, adiciona-se a parte restante do halogeneto de ácido à solução de pré-polímero, enquanto se agita e se arrefece a solução, caso assim se pretenda. Para um pro-

cesso contínuo, utiliza-se vantajosamente um misturador tal como o descrito na patente de invenção norte-americana número 3.849.074, cuja memória descritiva se incorpora aqui como referência, para misturar o halogeneto de ácido com a solução de pré-polímero. A segunda fase de polimerização realiza-se apropriadamente num misturador contínuo com a superfície totalmente limpa enquanto se arrefece a mistura reaccional para controlar a velocidade de reacção. Como se sabe na técnica, a mistura reaccional é sensível à humidade e é desejável limitar a exposição ao ar húmido e a outras fontes de água.

No processo de acordo com a presente invenção, é desejável conseguir uma velocidade de reacção cuidadosamente controlada, pelo menos depois de a viscosidade inerente ter atingido cerca de 1,0. Geralmente, são desnecessários catalisadores de polimerização para efectuar uma polimerização adequada e não se devem usar quando tornam a velocidade de reacção mais difícil de controlar. Não obstante, a velocidade de reacção pode ser suficientemente grande para que a solução gelifique dentro de um intervalo de tempo razoável depois de ser submetida a escoamento de orientação, de modo que a orientação não se perca antes da gelificação, como se torna mais evidente de acordo com a presente memória descritiva, muito embora não tão grande que evite o controlo adequado da reacção. As velocidades de reacção típicas são tais que se torna necessário um intervalo de tempo da ordem de 1 a 10 minutos para que a solução cuidadosamente misturada que contenha todos os reagentes gelifique de modo a obter-se um gel "macio". Para um processo contínuo que empregue um misturador de toda a superfície limpa para realizar a polimerização,

pode realizar-se o contrôlo da reacção de uma solução com uma certa concentração de reagentes ajustando o tempo de retenção no misturador e/ou a temperatura da solução.

Como se torna mais evidente em seguida na presente memória descritiva, empregam-se quantidades suficientes da diamina e do diácido na polimerização de modo que a concentração de polímero na solução resultante que se polimeriza activamente, é tal que a solução se torna anisotrópica após a orientação por escoamento e por fim forma um gel mediante a polimerização continuada. No entanto, os limites de solubilidade dos reagentes no sistema dissolvente não devem geralmente ser excedidos. Preferivelmente, empregam-se quantidades da diamina e do diácido que tenham como resultado uma concentração de polímero compreendida entre cerca de 6 % e cerca de 13 % em peso.

Quando a viscosidade inerente de polímero de para-aramida está compreendida entre cerca de 1 e cerca de 4, preferivelmente entre cerca de 2 e cerca de 3,5 e enquanto a reacção progride, a solução é submetida a escoamento de orientação que produz uma solução anisotrópica em que domínios das cadeias de polímero são orientados no sentido do escoamento. Para esta fase do processo, é vantajoso transferir a solução que se polimeriza activamente de um polimerizador para o aparelho para submeter a solução ao escoamento de orientação. Por consequência, como a solução continua a polimerizar-se durante a transferência, esta última deve ser iniciada suficientemente cedo para que a viscosidade inerente da solução fique dentro do intervalo apropriado quando submetida ao escoamento de orientação. Além disso, é geralmente desejável iniciar a transferência cedo, de modo que a

viscosidade inerente final da polpa não ultrapasse cerca de 4,5, a menos que as fibras de polpa se tornem mais espessas, mais grossas e a proporção do comprimento da polpa para diâmetro (L/D) seja diminuída. Em processos contínuos de acordo com a presente invenção, é desejável que o aparelho empregado para a orientação do escoamento seja montado imediatamente depois do polimerizador e que receba a solução directamente deste último, para minimizar a quantidade e o número de superfícies em contacto com a solução em que se poderiam formar depósitos.

De acordo com o processo da presente invenção, a submissão da solução de polimerização activamente ao escoamento de orientação realiza-se quando a solução é um líquido. Pelo menos no fim desta fase, a solução líquida é opticamente anisotrópica, isto é, domínios microscópicos da solução são birrefringentes e uma amostra bruta da solução despolariza a luz polarizada segundo um plano pois as propriedades de transmissão da luz dos domínios microscópicos da solução variam com a direcção. O alinhamento das cadeias de polímero dentro dos domínios é responsável pelas propriedades de transmissão de luz da solução. Como a solução que se polimeriza activamente é submetida a escoamento de orientação, as cadeias de polímero na solução ficam orientadas na direcção do escoamento.

Para proporcionar o escoamento de orientação, a solução é submetida a escoamento em condições de caudal geralmente laminares, em que a solução experimenta um escoamento de corte ou extensional (longitudinal). Enquanto o escoamento de orientação pode realizar-se de acordo com uma variedade de maneiras diferentes, a extrusão através de um cunho para formar uma massa em so-

lução alongada é a preferida, visto que o uso do cunho possibilita que o processo seja praticado na base de um processo de funcionamento contínuo.

Como se torna mais evidente na presente memória descritiva, é vantajoso utilizar um cunho que proporciona condições de escoamento de corte que submete a solução a um corte médio de menos do que cerca de  $100 \text{ seg}^{-1}$ . "Corte médio", tal como é utilizado na presente memória descritiva, pretende-se que se refira ao corte médio integrado. Um corte médio baixo é vantajoso, visto que a velocidade da solução submetida a extrusão à saída do cunho pode ser pequena e obtém-se uma vantagem adicional quando o corte médio é menor do que cerca de  $50 \text{ seg}^{-1}$ .

Como se explica mais pormenorizadamente adiante na presente memória descritiva, a forma da massa em solução é preferivelmente e tal que, geralmente não escorra depois da formação. Para facilitar a realização prática da presente invenção continuamente para a produção em volume, o cunho produz uma solução alongada que tem uma largura substancialmente maior do que a sua espessura. Preferivelmente, o cunho proporciona um percurso de escoamento essencialmente linear e inclui um colector que proporciona um escoamento geralmente uniforme através de toda a largura do cunho.

A forma mais preferida do processo de acordo com a presente invenção emprega como cunho um aparelho de orientação do escoamento que tem superfícies interiores que definem um percurso de passagem alongacional. Proporciona-se uma camada de fluido que não coagula nas superfícies interiores para diminuir o contacto da solução de polímero líquida com as superfícies interiores. Como a solução que se polimeriza activamente tem tendência

para se acumular e encravar o cunho de estrusão, esta forma de realização da presente invenção é particularmente útil para a produção contínua de polpa, visto que pode minimizar o depósito no percurso de passagem e pode ajudar a permitir que o processo funcione durante intervalos de tempo maiores sem interrupção.

O fluído que não coagula pode ser um líquido ou um gás que não coagula a solução e que não afecta adversamente o rendimento e a qualidade da polpa. Para facilidade de fornecimento e de contrôlo da camada de fluído que não coagula, é preferível utilizar um fluído líquido que não coagula e é particularmente útil usar o mesmo sistema de dissolvente líquido que se utilizou na solução que se polimeriza activamente ou um componente líquido do sistema dissolvente para a solução que se polimeriza activamente de modo que não se introduza um novo fluído no processo, que poderia aumentar a complexidade da recuperação do dissolvente. Por exemplo, quando o sistema dissolvente é constituído por NMP e cloreto de cálcio, NMP e cloreto de cálcio ou, mesmo quando seja mais desejável empregar NMP sózinho por causa da ausência de sais, podem ser vantajosamente empregados como fluído que não coagula.

No método de acordo com a presente invenção, a camada de fluído que não coagula é suficientemente espessa e contínua para formar e manter uma camada "limite" de lubrificação entre as superfícies interiores do aparelho e a solução, que minimiza a formação de depósitos. A área da secção transversal do percurso de passagem do aparelho de orientação do fluxo diminui desde a sua entrada até à respectiva saída. Devido ao efeito lubrificante

4.

da camada de fluído que não coagula nas superfícies interiores que definem o percurso de passagem, a orientação da solução à medida que se move através do aparelho ocorre predominantemente devido ao fluxo longitudinal. A taxa de alongamento proporcionada no aparelho é suficientemente grande para produzir orientação da solução anisotrópica necessária para produzir polpa. São desnecessárias taxas de alongamento extremamente elevadas e devem geralmente evitar-se visto que aumentam a complexidade do processo e do aparelho empregados.

O aparelho preferido de acordo com a presente invenção proporciona a camada de fluído de coagulação nas superfícies interiores empregando paredes porosas que definem de maneira substancialmente completa o percurso de passagem longitudinal para a solução. O fluído que não coagula é obrigado a exsudar através das paredes porosas, sendo fornecido sob pressão a uma conduta em comunicação de fluído com as superfícies exteriores das paredes porosas. Para evitar o entupimento dos poros das paredes porosas, é necessário que a pressão do fluído que não coagula seja suficientemente em excesso em relação à pressão da solução que se move através do percurso de escoamento. É desejável que o tamanho dos poros das paredes porosas seja suficientemente pequeno para que uma quantidade do fluído que não coagula em excesso em relação à quantidade necessária para reduzir efectivamente os depósitos não seja introduzida na solução que se polimeriza activamente. As paredes porosas podem ser apropriadamente obtidas a partir de metal sinterizado, tal como aço inoxidável 316, ou porcelana que é resistente ao ataque químico pela solução e preferivelmente definem um percurso de escoamento com uma

4.

secção transversal geralmente rectangular que é linearmente cónica.

Quando se emprega um cunho de extrusão como aparelho de orientação do escoamento de acordo com a presente invenção, a massa da solução de polímero alongada resultante que está a ser submetida a extrusão pelo cunho é preferivelmente transportada para fora com uma velocidade não inferior à velocidade de saída da massa do cunho. Isto pode realizar-se vantajosamente depositando a massa alongada numa superfície geralmente horizontal que se desloca, tal como uma correia de transporte. Como a solução é ainda um líquido, a massa da solução deve ser transportada com uma velocidade pelo menos equivalente à velocidade da massa que sai do cunho, de modo que se mantenha a orientação da mesma. É também necessário que a corrente de material que escorre para a correia de transporte não seja interrompida por uma velocidade demasiadamente elevada da cinta que pode afectar de maneira adversa a qualidade da polpa. O cunho deve ser posicionado em relação à correia de modo que haja apenas uma "diminuição livre" mínima da massa de solução a partir do cunho até à correia, que poderia perturbar a orientação das cadeias de polímero.

Para o cunho preferido que define o percurso de passagem linear através do cunho, o ângulo do percurso de passagem através do cunho em relação à correia que se desloca é tal que a massa é depositada sobre a correia de maneira limpa sem que porções exteriores do cunho adjacentes a este último fiquem molhadas pela solução. Em geral, para depositar de maneira limpa a solução sobre a correia, o ângulo entre a superfície da correia e o percurso de passagem deve estar compreendido entre cerca de  $90^{\circ}$  e

4

cerca de  $165^{\circ}$ . Durante a orientação do fluxo, a temperatura deve manter-se compreendida entre cerca de 5 a cerca de  $60^{\circ}\text{C}$ , de modo que a reação de polimerização continue, preferivelmente com uma velocidade controladamente alta, como se descreveu antes.

No processo, a solução anisotrópica orientada formada durante a orientação da corrente é incubada para fazer com que a polimerização continue durante pelo menos um intervalo de tempo suficiente para que a solução se converta num gel. O termo "incubação" pretende-se que se refira à conservação de condições que têm como resultado a polimerização continuada e/ou o crescimento das fibrilas e que mantém a orientação da solução anisotrópica orientada. Como é evidenciado na presente memória descritiva mais adiante, as condições da incubação podem ser alteradas à medida que a incubação prossegue.

A incubação é iniciada quando a viscosidade da solução é suficiente para manter geralmente a orientação das cadeias do polímero na solução anisotrópica até que a solução líquida se transforme em gel. A viscosidade da solução que se polimeriza activamente está portanto compreendida dentro de um intervalo tal que a orientação das cadeias de polímero em solução não se relaxe muito antes da gelificação da solução se realizar. A viscosidade no início da incubação pode variar dentro de uma gama que depende da concentração do polímero na solução e da viscosidade inerente do polímero existente na solução. Acredita-se que uma gama de viscosidades apropriada no início da incubação corresponde geralmente à viscosidade de uma solução de poli-(p-fenileno-tereftalamida) NMP- $\text{CaCl}_2$  com uma concentração de polímero compreendida entre cerca de 6 e 13 % e tendo uma viscosidade ineren

4

te do polímero compreendida entre cerca de 2 e 4. Preferivelmente, as viscosidades da solução no início da incubação ficam compreendidas dentro do intervalo de 50 até cerca de 500 poises e, mais preferivelmente, dentro do intervalo de 150 a 500 poises.

Para preservar a orientação das cadeias de polímero na solução na maior proporção possível, inicia-se preferivelmente a incubação quando a viscosidade é suficientemente elevada para estar muito próxima do ponto no qual a continuação da reação faz com que a solução forme um gel. Assim, é desejável que a solução antes da incubação esteja próxima do seu ponto de gelificação. Isto é particularmente desejável na forma de realização preferida da presente invenção em que a solução orientada é submetida a extrusão através do cunho e é depositada numa superfície para incubação. Nesta forma de realização da presente invenção, é desejável que a solução não se escoe em grande proporção depois da orientação e antes da gelificação, o que teria como resultado uma perda de orientação. No entanto, a viscosidade da solução não deve ser tão alta que ocorra a "fractura" da solução durante o escoamento de orientação, o que pode ter como resultado a obtenção de uma polpa de fraca qualidade. A temperatura durante a orientação do escoamento pode ser apropriadamente controlada de maneira a ajustar-se a velocidade da reação para conseguir viscosidades ótimas da solução durante a orientação por escoamento, de modo que a viscosidade seja apropriada para a iniciação da incubação. Na forma de realização preferida que emprega um cunho de extrusão, escolhe-se um comprimento apropriado para o cunho e/ou ajusta-se a temperatura do cunho,

de modo a submeter a solução a extrusão a uma viscosidade apropriada para o início da incubação.

A incubação é continuada pelo menos durante um intervalo de tempo suficientemente longo para a gelificação ocorrer. Até que a solução gelifique, é desejável que a temperatura esteja compreendida entre cerca de 25°C e cerca de 60°C, para manter uma velocidade de reacção elevada. Mais preferivelmente, a temperatura é mantida entre cerca de 40°C e cerca de 60°C, até que a solução reaccional tenha assumido a forma de gel. Acima de 40°C, atinge-se uma velocidade de reacção elevada e acredita-se que, acima de 40°C, se tenha como resultado a formação também de uma polpa melhor no gel. Na forma de realização preferida em que se emprega um cunho de extrusão e uma correia de transporte, a incubação é iniciada na correia de transporte à medida que a solução é transportada afastando-se do cunho e a solução é transportada durante um intervalo de tempo suficiente para que a solução possa gelificar. A fim de diminuir o tempo sobre a correia, a solução sobre a correia é preferivelmente aquecida para se atingir a gama de temperaturas descrita antes e, dessa forma se aumentar a velocidade de reacção de modo que a gelificação sobre a correia ocorra tipicamente dentro de alguns minutos. Preferivelmente, a gelificação com obtenção de um gel duro que pode ser cortado, como se descreve mais adiante na presente memória descritiva, ocorra dentro de cerca de dois a oito minutos, depois do início da incubação. Antes de a solução gelificar e enquanto se encontra sob a forma de um gel "macio" recentemente formado, é sensível à humidade e é vantajoso limitar a sua exposição ao ar húmido, como, por exemplo, proporcionando uma atmos-

L

fera inerte seca de, por exemplo, azoto ou árgon, em volta de solução de incubação.

Depois de gelificação, o gel é cortado transversalmente a intervalos escolhidos em relação à orientação de cadeia. O termo "transversalmente" pretende-se que se refira a qualquer ângulo de corte que não é paralelo à orientação das cadeias do polímero. O corte transversal do gel é realizado de modo que o comprimento máximo das fibras de polpa possa ser controlado. Além disso, acredita-se que o corte transversal da solução recentemente gelificada tem como resultado a obtenção de comprimentos de fibra de polpa mais uniformes e pode resultar na produção de polpa mais fibrilada que tem uma grande área superficial. Na forma de realização preferida que emprega o cunho de extrusão, o corte na direcção transversal é apropriadamente realizado cortando o gel endurecido em bocados discretos sobre a correia com um cortador semelhante a uma guilhotina com um curso de corte relacionado com a velocidade da correia para determinar o comprimento do corte. O corte do gel imediatamente depois da gelificação facilita um processo contínuo que utiliza o cunho de extrusão, visto que o comprimento da correia necessita apenas de ser suficientemente grande para proporcionar o intervalo de tempo necessário para que a solução gelifique.

Preferivelmente, o gel é cortado em intervalos de comprimento menores do que cerca de 12,7 milímetros (1/2 polegada) e é cortado quando o gel tenha endurecido suficientemente para que os bocados de gel não se agarrem uns aos outros nem ao dispositivo cortador e não se rompa muito durante o manuseamento normal. A temperatura durante o corte é preferivelmente superior a cerca

L

de 40°C para facilitar o corte.

Preferivelmente, a incubação continua depois do corte, de modo que a polimerização continua durante o intervalo de incubação continuado para aumentar a viscosidade inerente do polímero. O intervalo de incubação continuada depende da duração da incubação antes do corte. Pode realizar-se uma incubação adicional muito curta (ou mesmo não se realizar uma incubação adicional), se a viscosidade inerente depois do corte for da ordem de grandeza pretendida para a polpa a ser produzida. Na forma de realização preferida que emprega o cunho de extrusão em que é vantajoso cortar o gel imediatamente a seguir à extrusão, a incubação continuada é fortemente desejável e pode ser necessário atingir uma viscosidade inerente apropriada para a polpa que está a ser produzida. Com o fim de minimizar o tempo de incubação continuada, a temperatura é preferivelmente mantida a valores superiores à temperatura ambiente, preferivelmente compreendida entre 40 e 55°C. O intervalo de tempo da incubação continuada é variável, dependendo do produto pretendido, mas deve geralmente ser maior do que cerca de vinte minutos a 40 - 55°C, quando a solução é cortada imediatamente depois da gelificação. A incubação continuada afecta a distribuição de tamanhos produzida pelo método, visto que a incubação continuada, em conjunção com o corte, aumenta o comprimento médio das fibras curtas semelhantes a polpa na polpa de maneira a ser mais próximo do comprimento de corte do gel.

Na forma de realização preferida da presente invenção que emprega o cunho de extrusão, a incubação adicional pode realizar-se sob a forma de uma operação separada do processo, ar-

mazenando as peças de gel cortadas a temperaturas elevadas, e o material pode ser consolidado em, por exemplo, recipientes ou num transportador que se move lentamente, para diminuir as necessidades de espaço durante a incubação continuada. Tipicamente, as peças de gel endurecido são estáveis e não há necessidade de empregar medias de protecção especiais além de evitar o contacto com água e com ar húmido durante a incubação continuada.

A polpa é isolada do gel cortado depois da incubação. O isolamento realiza-se por redução de tamanho do material, por exemplo rasgando o gel em troços e neutralizado-o e coagulando-o. Com o fim de facilitar a diminuição de tamanho, a redução do tamanho realiza-se antes ou, preferivelmente, ao mesmo tempo que a neutralização e a coagulação. A redução de tamanho, a coagulação e a neutralização realizam-se apropriadamente fazendo contactar o gel com uma solução alcalina num moínho ou num triturador, mas pode também ser útil usar um refinador de Reitz nessa altura. A suspensão de polpa assim produzida é lavada, preferivelmente em fases sucessivas, para retirar o dissolvente de polimerização para uma recuperação ulterior. O dissolvente pode ser recuperado tanto da solução de neutralização como de água de lavagem para nova utilização. A suspensão de polpa é desidratada, por exemplo por filtração sob vazio e opcionalmente seca como, por exemplo, numa estufa com circulação de ar para proporcionar os produtos com vários teores de humidade para se adaptarem às necessidades de utilização final. Como se pretenda, a polpa pode ser fornecida para utilização final sob a forma húmida, não colapsada, "nunca seca", contendo pelo menos cerca de 30 % de água com base no peso da polpa seca.

4

Fazendo agora referência aos desenhos, um processo contínuo típico de acordo com a presente invenção que é apropriado para produzir comercialmente polpa de para-aramida está representado esquematicamente na Figura 1. Depois da segunda fase da adição do cloreto de diácido à solução de pré-polímero, realiza-se a polimerização num polimerizador de auto-limpeza, identificado com o número de referência (10). A solução ainda em polimerização é então descarregada para um cunho (12) para orientação. Quando a solução sai do cunho (12) por extrusão, a reação prosseguiu de tal maneira que a viscosidade inerente se encontra ao nível pretendido por reação no polimerizador (10) e pelo tempo de residência no cunho (12). O cunho (12) submete a solução a escoamento de orientação que orienta as cadeias do polímero em desenvolvimento na solução no sentido da extrusão.

Fazendo agora referência às Figuras 2 e 3, nelas está representado um cunho preferido (aparelho de orientação do escoamento longitudinal) (12) de acordo com a presente invenção. O aparelho de orientação do escoamento é utilizado com o polimerizador contínuo de parafuso duplo de superfície limpa (10) que tem uma abertura de descarga (30) voltada para baixo. Um motor e uma caixa de engrenagens (não representada) accionam os veios rotativos dos parafusos (37) no mesmo sentido no tambor do polimerizador (40) para fazer misturar e avançar a solução de polímero através do polimerizador. O polimerizador (10) tem canais de arrefecimento (um identificado como 32) de tal maneira que a temperatura do polimerizador possa ser apropriadamente controlada. O polimerizador representado tem partes de carcaça superior e inferior, (34) e (36), respectivamente, e pode ser facilmente

mente desmontado para facilitar a limpeza e a conservação. Na abertura de descarga (30), os veios do parafuso (37) têm lóbulos de auto-limpeza (36) no tambor (40) que conjuntamente com a solução de polímero que avança empurram o conteúdo do tambor (40) para fora da abertura de descarga (30). Os polimerizadores deste tipo são comercialmente disponíveis como, por exemplo, os fabricados por Teledyne Readco, York, Pensilvânia, Estados Unidos da América.

O aparelho de orientação do escoamento (12) é montado muito perto do polimerizador (10) e é ligado à secção inferior da carcaça (36), de modo que o dispositivo de orientação do escoamento (12) recebe a solução de PPD-T que se polimeriza activamente directamente do tambor (40) do polimerizador (10). Uma carcaça do aparelho de orientação de escoamento (42) que tem uma área flangeada superior (44), como se mostra na Figura 3, está ligada à secção da carcaça inferior (36) por meio de parafusos de capa (45) ou por outros meios apropriados. Polimerizadores de parafuso duplo do tipo representado, geralmente têm uma área recolhida (46) em volta da abertura de descarga (30) no lado de baixo da secção inferior da carcaça (36) e as áreas flangeadas (44) da carcaça do aparelho de orientação de escoamento (42) podem estar situadas no recesso (46). O posicionamento vertical da carcaça no recesso é realizado com distanciadores (48) de espessura apropriada.

O aparelho de orientação do escoamento longitudinal (12) proporciona um percurso para o escoamento (50) que tem uma entrada (52) na abertura de descarga (30) do polimerizador (10) e que diminui a área da secção transversal até uma saída (54). O

4

percurso de escoamento (50) é formado por paredes porosas (56) que definem uma área transversal rectangular que diminui linearmente com a largura do cunho a conservar-se constante e com a diminuição da espessura. O percurso de passagem do aparelho representado pretende-se que seja usado geralmente a um ângulo de 90 graus em relação à correia (14) (o sentido de deslocação da correia é indicado pela seta 57). No cunho representado, a espessura diminui numa proporção de cerca de 3 para 1 desde a entrada (52) até à saída (54) e a saída do cunho (54) tem uma largura cerca de cinco vezes maior do que a espessura.

As paredes porosas (56) proporcionam uma camada de N-metil-pirrolidona que exsuda através das paredes. Na forma de realização representada, isto realiza-se proporcionando um fornecimento de N-metil-pirrolidona (58) que rodeia as paredes porosas (56). O receptáculo (58) é abastecido com N-metil-pirrolidona por meio das tubagens de alimentação (62), que provêm de uma fonte sob pressão de N-metil-pirrolidona (não representada) que são ligadas à carcaça (42) por meio dos acessórios (63).

Com o fim de facilitar a construção do aparelho de orientação do escoamento (12) representado, as paredes porosas (56), que proporcionam o percurso de escoamento (50), são dotadas de duas partes metálicas porosas. Imediatamente adjacente, o tambor (40) do polimerizador (10) é uma tampa superior (64), fabricada de material de chapa de aço inoxidável (316), porosa, com dimensões dos poros de 1,0 - 2,0 micrómetros. A tampa superior (64) é trabalhada à máquina de tal maneira que a sua superfície superior se conforma com a zona de limpeza dos lóbulos (38) do polimerizador (10) na abertura de descarga (30). O interior da

4

tampa superior (64) é oco para proporcionar uma estrutura da parede porosa um tanto uniforme adjacente ao tambor (40) do polimerizador (10) e do percurso de escoamento (50). A área oca está em comunicação por meio de fluido, com o recinto de fornecimento de N-metil-pirrolidona (58).

A segunda parte forma a maior parte do percurso de escoamento (50) e é dotada com um tubo rectangular de paredes inclinadas (68) que é de construção unitária de aço inoxidável (316) poroso, tendo umas dimensões dos poros compreendidas entre 0,2 e 1,0 micrómetro. O tubo (68) é suportado na carcaça (42) entre a tampa superior (64) e uma tampa inferior (70) que tem uma abertura inclinada para fora que está alinhada com a saída (54) do percurso de escoamento (50). A tampa inferior (70) está ligada à carcaça (42) por meio dos parafusos (71) ou de outros meios apropriados. Nos recessos de vedação, proporcionam-se empanques inferiores (72) para ajudar a confinar a N-metil-pirrolidona no recinto de abastecimento (58) formado no espaço entre a parte exterior do tubo (68) e o interior da carcaça (42). Proporcionam-se semelhantemente empanques de vedação superior (74) entre a tampa superior (64) e a carcaça (42) e entre o tubo (68) e a tampa superior (64) para confinar de maneira semelhante o escoamento de NMP. O contacto das superfícies exteriores da tampa superior (64) com as áreas recolhidas da secção da carcaça inferior (36) do polimerizador (10) ajuda a evitar a perda de líquido do metal poroso da tampa superior. Parafusos de regulação (76) que têm pontas de nylon são proporcionados na carcaça (42) para ajustar e garantir a posição do tubo (68).

Com referência de novo à Figura 1, a fita de solução líquida anisotrópica orientada, alongada, resultante (não repre-

sentada) que sai do cunho (12) é depositada na correia transportadora (14). No momento em que a solução líquida é depositada sobre a correia, a sua viscosidade é suficientemente elevada para que a orientação da solução depositada não seja perdida antes de a solução gelificar. Na correia (14) a fita alongada de solução é incubada a uma temperatura elevada durante um intervalo de tempo suficientemente longo para que a solução gelifique, com obtenção de um gel duro antes de atingir o cortador (16). O cortador (16) corta o gel duro em pedaços (não representados) tendo o comprimento pretendido e as peças caem então em tremonhas num transportador de tremonhas (18) para a incubação continuar.

Quando a viscosidade inerente da para-aramida nos pedaços de gel tiver atingido o nível desejado no transportador de tremonhas (18), o gel é descarregado num moíno de neutralização (20) que contém uma solução de soda cáustica diluída. No moíno (20), os pedaços de gel são reduzidos de tamanho e simultaneamente neutralizados e coagulados. A suspensão de polpa resultante é então transferida para um refinador de Reitz (22) para posterior redução do tamanho. A suspensão de polpa é armazenada sob agitação num tanque de suspensão (24) e é extraída continuamente para uma correia de isolamento (26), para lavagem. O bolo de polpa húmido é então desidratado para embalagem em húmido e ou seco e cortado para embalagem em seco numa estação de consolidação da polpa (28). O dissolvente presente na solução cáustica e na água de lavagem é recuperado para ser utilizado de novo.

A polpa produzida pelo processo de acordo da presente invenção consiste essencialmente em fibras curtas fibriladas de para-aramida, preferivelmente p-fenileno-tereftalamida, que compreende

feixes de fibrilas de diâmetro submicrónico, tendo uma viscosidade inerente compreendida entre cerca de 2,0 e 4,5. Como o método não compreende a fiação a partir de uma solução em ácido sulfúrico, a para-aramida é isenta de grupos ácido sulfónico. O diâmetro das fibras semelhantes a polpa produzidas por este processo está compreendido entre menos de 1 micrómetro até cerca de 150 micrómetros. O comprimento das fibras semelhantes a polpa produzidas por este processo varia desde cerca de 0,2 mm até cerca de 35 milímetros mas nunca excede o intervalo do gel cortado transversalmente. O índice de cristalinidade medido por difracção de raios X é menor do que 50 e o tamanho das cristalites é menor do que cerca de 40 Å. A polpa é também caracterizada por possuir fibrilas que têm uma estrutura articalada ondulada. A área superficial unitária deste produto, medida por métodos de adsorção de gases, é maior do que cerca de 2 m<sup>2</sup>/g em comparação com uma quantidade equivalente de fibra não polpada fiada com menos do que 0,1 m<sup>2</sup>/g, o que indica um elevado nível de fibrilação. Acredita-se que as fibras de polpa são mais fibriladas ao longo do seu comprimento do que a polpa produzida a partir de fibra fiada e pode aderir mais seguramente a um material da matriz nessas aplicações. Quando a polpa não é seca até um valor inferior a cerca de 30% de água, com base no peso de polpa seca ("nunca seca"), a fibra de polpa tem uma estrutura que não sofreu colapso, a qual não se encontra na polpa produzida a partir da fibra fiada.

O produto quando é utilizado nas aplicações de utilização final, tais como calços de travão (produtos de fricção) e empanques, proporciona surpreendentemente um comportamento equivalente para a polpa feita pelas técnicas convencionais,

isto é, corte e refinação de fibra fiada, mesmo que a viscosidade inerente seja inferior à da polpa comercial produzida a partir de fibra fiada.

Os Exemplos que se seguem ilustram a presente invenção, empregando os seguintes métodos de ensaio:

#### MÉTODOS DE ENSAIO

##### Viscosidade Inerente:

A viscosidade inerente (VI) é definida pela seguinte equação:

$$VI = \ln (\eta_{rel})/c$$

na qual

o símbolo  $c$  representa a concentração (0,5 grama de polímero em 100 ml de dissolvente) da solução de polímero; e

o símbolo  $\eta_{rel}$  (viscosidade relativa) é o quociente entre os

tempos de escoamento da solução de polímero e do dissolvente, medido a 30°C num viscosímetro capilar. Os valores da viscosidade inerente indicados e especificados na presente memória descritiva são determinados usando ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$  a 96 %).

##### Índice de Cristalinidade e Tamanho Aparente das cristalites

O índice de cristalinidade e o tamanho aparente das cristalites para a polpa de poli-(p-fenileno-tereftalamida) são determinados por varrimento de difracção de raios X dos materiais

da polpa. O modelo de difracção da poli-p-fenileno-tereftalamida é caracterizado por reflexões dos raios X equatoriais com picos que ocorrem a cerca de  $20^\circ$  e  $23^\circ$  ( $2\theta$ ).

A medida que a cristalinidade aumenta, a sobreposição relativa destes picos diminui quando a intensidade dos picos aumenta. O índice de cristalinidade (CI) da poli-p-fenileno-tereftalamida é definido como o quociente entre a diferença dos valores de intensidade do pico a cerca de  $23^\circ$  de  $2\theta$  e o mínimo do vale entre os picos a cerca de  $22^\circ$  de  $2\theta$ , e a intensidade do pico a cerca de  $23^\circ$  de  $2\theta$ , expressa como percentagem. O índice de cristalinidade é um valor empírico e não deve ser interpretado como uma percentagem de cristalinidade.

O índice de cristalinidade é calculado por meio da seguinte fórmula:

$$\text{Índice de cristalinidade} = \frac{(A - C) \times 100}{A - D}$$

na qual

o símbolo A representa o pico a cerca de  $23^\circ$  de  $2\theta$  ;  
o símbolo C representa o mínimo do vale a cerca de  $22^\circ$  de  $2\theta$ ; e  
o símbolo D representa a linha de base a cerca de  $23^\circ$  de  $2\theta$ .

Calcula-se o tamanho aparente das cristalites a partir das determinações da largura do pico de semi-altura dos picos da difracção equatoriais a cerca de  $20^\circ$  e  $23^\circ$  ( $2\theta$ ). O tamanho aparente das cristalites refere-se ao tamanho das cristalites medido a partir do ângulo de difracção primário ou inferior a  $2\theta$  a cerca de  $20^\circ$  ( $2\theta$ ).

Dado que os dois picos equatoriais se sobrepõem, as medições da largura do pico de semi-altura baseiam-se na semi-largura

ra para a semi-altura. Para o pico de  $20^\circ$ , calcula-se a posição do pico do semi-máximo de altura e mede-se o valor de  $2\theta$ , para esta intensidade no lado do ângulo pequeno. A diferença entre este valor de  $2\theta$  e o valor de  $2\theta$  na altura do pico máximo é multiplicado por 2 para se obter a largura do pico de semi-altura (ou "linha").

Nesta medição, faz-se a correcção apenas para o alargamento instrumental; todos os outros efeitos de alargamento são supostos serem um resultado do tamanho da cristalite. Se "B" for a largura da linha medida da amostra, a largura da linha corrigida  $\beta$  é

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$$

na qual

o símbolo "b" é a constante de alargamento instrumental. O valor de "b" é determinado medindo a largura da linha do pico situado aproximadamente a  $28^\circ$  de  $2\theta$  na figura de difracção de uma amostra de pó de cristais de silício.

O tamanho aparente das cristalites é dado pela fórmula

$$ACS = (K \cdot \lambda) / (\beta \cos \theta),$$

na qual

o símbolo K é considerado como igual a 1 (unidade);

o símbolo  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X (no presente caso,  $1,5418 \text{ \AA}$ );

o símbolo  $\beta$  é a largura da linha corrigida em radianos; e

o símbolo  $\theta$  é metade do ângulo de Bragg (metade do valor  $2\theta$  do pico  $\theta$  do pico escolhido, tal como é obtido da figura de difracção).

Nas duas medições do índice de cristalinidade e do tama

inho aparente das cristalites , os dados de difracção são proces-  
sados por um programa de computador que regulariza os dados, de-  
termina a linha de base, as posições dos picos e as suas alturas  
e as suas alturas e as posições dos vales e as suas alturas.

As figuras de difracção de raios X das amostras de pol-  
pa são obtidas com um difractómetro de raios X (Philips Electro-  
nic Instruments; ct nº PW1075/00) funcionando no modo de refle-  
xão. Os dados de intensidade são medidos com um medidor de ta-  
xa e registados por um sistema de recolha/redução de dados com-  
putorizado. Obtêm-se as figuras de difracção usando as seguin-  
tes regulações do instrumento:

Velocidade de varrimento  $1^\circ$  de  $2\theta$  por minuto;

Incremento dos aumentos  $0,025^\circ$  de  $2\theta$ ;

Gama de varrimento  $6^\circ$  a  $38^\circ$  de  $2\theta$  e

Analizador de altura do impulso, "diferencial".

#### Área Superficial

As áreas superficiais são determinadas utilizando o mé-  
todo de absorção de azoto BET, usando um medidor de área super-  
ficial Strohlein, fornecido pela firma Standard Instrumentation,  
Inc., Charleston, West Virginia, Estados Unidos da América.  
Amostras lavadas da polpa são secas num balão de amostras tara-  
do, pesado e colocado no aparelho. O azoto é absorvido à tempe-  
ratura do azoto líquido. Mede-se a adsorção pela diferença de  
pressões entre os balões da amostra e de referência (leituras  
manométricas) e a área superficial específica é calculada a par-  
tir das leituras manométricas, da pressão barométrica e do peso  
da amostra.

4

## Medições do Comprimento e do Diâmetro

Uma amostra de polpa de cerca de 5 miligramas seca e solta é cardada e espalhada. Os comprimentos da fibra e os seus diâmetros são medidos usando uma lente com ampliação de doze vezes, com retículo milimétrico de precisão, com linhas de 0,05 mm. A resolução é igual a 0,01 milímetro.

### EXEMPLOS

#### Exemplo 1

Este Exemplo refere-se à preparação de polpa de poli-(p-fenileno-tereftalamida) num dissolvente formado por NMP-CaCl<sub>2</sub>, usando um aparelho à escala laboratorial que emprega a polimerização em cargas descontínuas e um aparelho de cuvete cilíndrica para orientação do escoamento. A concentração de polímero é igual a 9 % e a concentração do cloreto de cálcio é igual a 5,9%, com base no peso total da solução.

Prepara-se uma solução de cloreto de cálcio (65,8 gramas; 0,593 mole) em N-metil-pirrolidona anidra (900 ml) agitando e aquecendo a 85°C para dissolver o cloreto de cálcio, Depois de se arrefecer a solução até 25°C num balão de fundo redondo com agitador accionado pela parte superior e uma purga de azoto seco, adicionam-se 45,81 gramas (0,4236 mole) de p-fenileno-diamina com a mistura e arrefece-se a solução resultante até 10°C. Adiciona-se cloreto de tereftaloílo anidro (TC1) (43,0 gramas; 0,2118 mole) com agitação, provocando um aumento de temperatura para 42,1°C. Arrefece-se a solução até 10°C e adiciona-se o TC1 restante (43,00 gramas; 0,2118 mole) com agitação vigorosa,

originando um aumento adiabático de calor de cerca de  $12^{\circ}\text{C}$ . Continua-se a mistura vigorosa, enquanto a polimerização prossegue.

Quando a mistura ainda em polimerização é translúcida quando em repouso e opalescente quando agitada a viscosidade inerente de poli-(p-fenileno-tereftalamida) na mistura é maior do que cerca de 1,5  $\gamma$ , interrompe-se a mistura e a solução é transferida para um aparelho de cuvete cilíndrica. O aparelho de cuvete cilíndrica inclui um tubo exterior (diâmetro interno de 10 cm = 4 polegadas) e um cilindro interior coaxial e proporciona um anel entre o tubo exterior e o cilindro interior tendo uma capacidade de cerca de 600 centímetros cúbicos, com uma espessura igual a cerca de 14,1 mm ( $5/8$  polegada). O anel é equipado com purga de azoto e alimenta-se azoto seco ao anel. O tubo exterior possui uma camisa de água para controlar a temperatura da solução no anel e ajusta-se a temperatura a cerca de  $30^{\circ}\text{C}$ . O cilindro interior é feito rodar a 205 rotações por minuto para submeter a solução a um esforço de corte que é calculado ser um corte em média igual a  $60 \text{ segundo}^{-1}$ , com um corte na superfície interior igual a  $81,5 \text{ segundos}^{-1}$  e na superfície exterior igual a  $38,5 \text{ segundos}^{-1}$ . Quando a viscosidade atinge cerca de 200 poises (calculada a partir do aumento do binário que actua sobre o rotor do aparelho de cuvete), o movimento do cilindro interior é interrompido.

A temperatura da água na camisa de água da cuvete é aumentada de  $30^{\circ}$  para  $50^{\circ}\text{C}$  e incuba-se a solução a esta temperatura durante noventa minutos. O gel é retirado da cuvete e é cortado em seis anéis todos com aproximadamente o mesmo tamanho, a

diferentes alturas da cuvete (T1-82 a partir do cimo até ao fundo). Cada anel foi então cortado em bocados de 6,35 mm (1/4 de polegada), com o corte transversal à direcção de rotação do cilindro da cuvete.

Isola-se a polpa do gel misturando os pedaços de gel com solução de bicarbonato de sódio a 5 % (gel suficiente para produzir 10 gramas de polpa seca e 500 ml de solução de bicarbonato) num misturador de Waring (cerca de 1800 rotações por minuto) durante 12 minutos. O material de polpa é então separado da água por filtração sob vazio. A polpa é lavada em seguida duas vezes com água no misturador, seguida de filtração em cada vez. A polpa preparada a partir de cada um dos seis anéis consiste em fibras finas muito fibriladas que têm as propriedades indicadas no Quadro 1.

Quadro 1

Propriedades da Polpa

| <u>Amostra</u> | <u>Viscosidade Inerente</u> | <u>Diâmetro (mm)</u> | <u>Comprimento (mm)</u> | <u>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g)</u> |
|----------------|-----------------------------|----------------------|-------------------------|---|
| T1             | 4,40                        | 0,03-0,15            | 2-7                     | 5,2                                       |
| T2             | 4,34                        | 0,03-0,15            | 2-7                     | 5,2                                       |
| M1             | 4,42                        | 0,03-0,15            | 2-7                     | 5,2                                       |
| M2             | 4,65                        | 0,03-0,15            | 2-7                     | 5,2                                       |
| B1             | 4,36                        | 0,03-0,15            | 2-7                     | 5,2                                       |
| B2             | 4,36                        | 0,03-0,15            | 2-7                     | 5,2                                       |

Prepara-se uma mistura normalizada para calços de travões com a seguinte composição e molda-se com formação de bar-

ras de calços de travões com 12,7 mm (1/2 de polegada), a 180°C, durante quarenta minutos:

- 50 % de dolomite de 200 malhas
- 15,2 % de sulfato de bário (BARMITE XF)
- 15,2 % de CARDOLITE 104-40
- 15,2 % de CARDOLITE 126
- 3,8 % de polpa (reunida a partir das amostras T1-82).

Mede-se a resistência à flexão à temperatura ambiente e a 176,7°C (350°F), com os seguintes resultados;

- 396,2 kg/cm<sup>2</sup> (5660 psi) à temperatura ambiente
- 229,6 kg/cm<sup>2</sup> (3280 psi) a 176,7°C (350°F).

Barras de calços de travão de contróllo com a mesma composição, contendo polpa comercialmente disponível de fibra fiada, vendida sob a marca comercial de Kevlar<sup>®</sup> pela firma E. I. du Pont de Nemours & Co., apresentam os seguintes valores de resistência à flexão:

- 421,4 kg/cm<sup>2</sup> (6020 psi) à temperatura ambiente
- 134,4 kg/cm<sup>2</sup> (1920 psi) a 176,7°C (350°F).

## Exemplo 2

Utilizam-se as maneiras de proceder e o aparelho descritos no Exemplo 1, para produzir polpa que tem as propriedades indicadas no Quadro 2, com a diferença de os anéis T1-82 não serem cortados em pedaços com cerca de 6,35 mm (1/4") e, pelo contrário, serem cortados em diversos bocados com diversas polegadas de comprimento.

L.

Quadro 2Propriedades da Polpa

| <u>Número de amostra</u> | <u>Viscosidade Inerente</u> | <u>Diâmetro (mm)</u> | <u>Comprimento (mm)</u> | <u>C1</u> | <u>ACS (.)</u> |
|--------------------------|-----------------------------|----------------------|-------------------------|-----------|----------------|
| T1                       | 3,46                        | 0,01-0,10            | 5-20                    | 36        | 32             |
| T2                       | 2,90                        | 0,01-0,10            | 5-20                    | 36        | 32             |
| M1                       | 3,25                        | 0,01-0,10            | 5-20                    | 36        | 32             |
| M2                       | 3,33                        | 0,01-0,10            | 5-20                    | 36        | 32             |
| B1                       | 3,33                        | 0,01-0,10            | 5-20                    | 36        | 32             |
| B2                       | 3,30                        | 0,01-0,10            | 5-20                    | 36        | 32             |

Exemplo 3

Este Exemplo refere-se à preparação de polpa de poli-(p-fenileno-tereftalamida) num dissolvente de NMP-CaCl<sub>2</sub>, usando um aparelho à escala laboratorial que emprega a polimerização em cargas descontínuas e uma máquina de extrusão semi-contínua. A concentração do polímero é igual a 10 % em peso e a concentração de CaCl<sub>2</sub> é calculada como sendo igual a 6,5 % do peso total da solução.

Prepara-se uma solução de cloreto de cálcio (42 gramas; 0,38 mole) em N-metil-pirrolidona anidra (500 ml) agitando e aquecendo a 90°C. Depois de se arrefecer a solução até 25°C num balão de fundo redondo com agitador accionado superiormente e purga de azoto seco, adicionam-se 29,3 gramas (0,271 mole) de p-fenileno-diamina com agitação e arrefece-se a solução resultante até 10°C. Com agitação, adiciona-se cloreto de tereftaloílo ani

dro (TC1) (27,5 gramas; 0,136 mole) sob agitação provocando um aumento de temperatura até 47°C. Depois da dissolução do TC1, arrefece-se a solução até 0°C e adiciona-se a quantidade restante do TC1 (27,5 gramas; 0,136 mole) com mistura vigorosa, até se dissolver. Continua-se a mistura vigorosa durante a polimerização resultante.

Quando a mistura que ainda se encontra em polimerização é translúcida quando em repouso e opalescente quando agitada a viscosidade inerente da poli-(p-fenileno-tereftalamida) na mistura era maior do que cerca de 1,5  $\gamma$ , a solução é orientada no escoamento bombeando do balão de fundo redondo com um caudal de cerca de 2,75 centímetros cúbicos por segundo, através de um cunho com um percurso de escoamento linear com 4 centímetros de largura, 4 milímetros de espessura e 45 centímetros de comprimento, para formar uma massa alongada de um líquido viscoso opticamente anisotrópico. As taxas de corte no cunho varia desde 0 segundo<sup>-1</sup> no plano central do percurso de passagem até um máximo igual a cerca de 30 segundos<sup>-1</sup> junto das paredes do cunho (corte médio igual a cerca de 15 segundos<sup>-1</sup>). A temperatura do cunho é mantida igual a cerca de 25°C. A saída do cunho fica a uma distância igual a cerca de 0,6 centímetro acima de uma correia transportadora horizontal que se movimenta sob uma almofada de azoto seco aquecido a cerca de 50°C e a solução de líquido anisotrópico orientado deposita-se na correia para incubação. A correia tem uma distância máxima de deslocação de cerca de 45 centímetros. O cunho é inclinado em relação à correia num ângulo de 115° que é formado entre o cunho e a correia que se move afastando-se do cunho. A velocidade de extrusão e a velocidade da correia são

ambas mantidas a cerca de 1,7 cm/s. A largura da correia é a mesma que a largura do cunho (4 centímetros) e tem margens levantadas para conservar a solução não a deixando escorrer numa direcção perpendicular à direcção do movimento da correia. A espessura da solução sobre a correia é igual a cerca de 3 milímetros. A viscosidade da solução submetida a extrusão é calculada como sendo igual a cerca de 200 - 300 poises. A correia e extrusão são interrompidas quando se atinge a extremidade da correia.

A solução é mantida na correia para efectuar a incubação durante cerca de noventa minutos sob uma atmosfera aquecida de azoto (55°C) até que se transforma em gel duro e de tal forma que a reacção continua no gel para se conseguir a viscosidade inerente pretendida. Depois da incubação, o gel é cortado transversalmente em duas peças identificadas como "L1" e "L2" no Quadro 3 seguinte, indicando L1 a porção do gel que foi submetida a extrusão em primeiro lugar. Cada peça é em seguida cortada em diversas partes com diversas polegadas de comprimento para isolamento da polpa.

A polpa é isolada da peça de gel completamente incubada e endurecida na seguinte sequência. As peças de gel são misturadas com uma solução de bicarbonato de sódio a 5 % (gel suficiente para produzir 10 gramas de polpa seca e 500 ml de solução de bicarbonato) num misturador de Waring a alta velocidade (cerca 1800 rotações por minuto) durante doze minutos. O material da polpa assim isolado foi desidratado mediante filtração sob vazio. Lavou-se a polpa no misturador duas vezes com água quente seguido de cada vez de desidratação. A polpa assim prepara-

4

da consiste em fibras finas muito fibriladas que têm as propriedades indicadas no Quadro 3.

Quadro 3

Propriedades da Polpa

|                             | <u>L1</u> | <u>L2</u> |
|-----------------------------|-----------|-----------|
| Viscosidade inerente        | 3,55      | 3,45      |
| Diâmetro das fibras (mm)    | 0,02-0,15 | 0,02-0,15 |
| Comprimento das fibras (mm) | 2-12      | 2-12      |
| Área superficial (m /g)     | 7,1       | 7,1       |

A polpa é incorporada numa mistura para calços de trações normais, moldada em barras e é ensaiada de acordo com as maneiras de proceder do Exemplo 1, para se obterem os seguintes valores de resistência à flexão:

5314 psi à temperatura ambiente.

1854 psi a 350°F.

Exemplo 4

Este Exemplo refere-se à preparação de polpa de poli-(p-fenileno-tereftalamida) num dissolvente de NMP-CaCl<sub>2</sub>, usando o mesmo aparelho que no Exemplo 3 para a polimerização em cargas descontínuas e extrusão semi-contínua. As peças de gel L1 e L2 depois da incubação são cortadas em pedaços com 6,35 mm (1/4 polegada) de largura, a um ângulo de 90 graus em relação ao comprimento do gel antes de se isolar a polpa. A concentração do polímero é igual a 7 % em peso e a concentração de CaCl<sub>2</sub> é igual

L

a 3,8 % do peso da solução total,

Prepara-se uma solução de cloreto de cálcio (24,30 gramas; 0,22 mole) em N-metil-pirrolidona anidra (540 ml) agitando e aquecendo a 75°C. Depois de se arrefecer a solução até 25°C num balão de fundo redondo com um agitador accionado superiormente e se purgar com azoto seco, adicionam-se 20,24 gramas (0,1872 mole) de p-fenileno-diamina sob mistura e arrefeceu-se a solução resultante até 10°C. Adiciona-se cloreto de tereftaloilo anidro (TCl) (19,00 gramas; 0,0936 mole) com agitação, provocando a subida da temperatura para 35,3°C. Depois da dissolução do TCl, arrefece-se a solução até 5°C e adiciona-se a segunda alíquota de TCl (19,00 gramas; 0,0936 mole) com mistura vigorosa, até se dissolver. Continua-se a mistura vigorosa durante a polimerização resultante.

Quando a mistura ainda em polimerização é translúcida quando em repouso e opalescente quando agitada [ viscosidade inerente da poli-(p-fenileno-tereftalamida) na mistura é maior do que cerca de 1,57, a solução é orientada no escoamento por bombagem a partir do balão de fundo redondo com um caudal igual a cerca de 1,85 centímetros cúbicos por segundo através de um cunho com o percurso de escoamento linear com 4 centímetros de largura, 4 milímetros de espessura e 45 centímetros de comprimento para formar uma massa alongada de um líquido viscoso opticamente anisotrópico. As taxas de corte no cunho variam desde 0  $\text{seg.}^{-1}$  no plano central do percurso de escoamento do cunho até um máximo de cerca de 30  $\text{seg.}^{-1}$  junto das paredes do cunho (corte médio 15  $\text{seg.}^{-1}$ ). A temperatura do cunho é mantida igual a cerca de 25°C. A saída do cunho fica cerca de 0,6 centímetro acima de uma correia trans

4

portadora horizontal sob uma almofada de azoto seco aquecido a uma temperatura superior a cerca de  $45^{\circ}\text{C}$  e a solução de líquido anisotrópico orientada é depositada na correia para incubação. A correia tem um percurso máximo de cerca de 45 centímetros. O cunho fica inclinado em relação à correia; de modo que se desloca afastando-se do cunho. A velocidade de extrusão é calculada como sendo igual a cerca de 1,25 centímetro por segundo e a velocidade da correia é mantida a cerca de 1,35 centímetro por segundo. A largura da correia é a mesma que a largura do cunho (4 centímetros) e tem as margens levantadas para impedir que a solução escorra numa direcção perpendicular à direcção do movimento da correia. A viscosidade da solução submetida a extrusão supõe-se que seja igual a cerca de 300 poises. A espessura da solução entre a correia é igual a cerca de 2 - 4 mm. A correia e a operação de extrusão são interrompidas quando se atinge a extremidade da correia.

A solução é mantida na correia para incubação durante cerca de cento e vinte minutos sob atmosfera de azoto aquecida ( $45^{\circ}\text{C}$ ) até se transformar em um gel duro e de maneira que a reacção continue no gel. O gel é cortado em dois pedaços, "L1" e "L2", indicando L1 a porção do gel que é submetida a extrusão em primeiro lugar. O gel é em seguida cortado em cintas com cerca de 6,35 mm ( $1/4$  polegada) de largura, segundo um ângulo de 90 graus em relação ao comprimento do gel.

A polpa é isolada das cintas de gel completamente incubadas e endurecidas por meio da seguinte sequência. As peças de gel são misturadas com solução de bicarbonato de sódio a 5 % (gel suficiente para produzir 10 gramas de polpa seca e 500 ml de solução de bicarbonato de sódio) num misturador da Waring a

alta velocidade (1800 rotações por minuto) durante doze minutos. O material da polpa assim isolado foi desidratado por filtração sob vazio. A polpa foi lavada duas vezes com água quente no misturador, seguida de cada vez por desidratação. A polpa assim preparada consiste em fibras finas muito fibriladas e tem as propriedades indicadas no Quadro 4.

Quadro 4

Propriedades da Polpa

|                        | <u>L1</u> | <u>L2</u> |
|------------------------|-----------|-----------|
| Viscosidade inerente   | 4,42      | 4,48      |
| Diâmetro das fibras    | 0,01-0,10 | 0,01-0,10 |
| Comprimento das fibras | 1-5       | 1-5       |
| Área superficial       | 7,1       | 7,1       |

Exemplo 5

Este Exemplo refere-se à preparação de polpa de poli-(p-fenileno-tereftalamida) num dissolvente de NMP-CaCl<sub>2</sub>, usando o mesmo aparelho que se descreveu no Exemplo 4 para a polimerização em cargas e extrusão semi-contínua. Seguem-se as maneiras de proceder do Exemplo 4, com a diferença de o gel ser cortado transversalmente antes de continuar a incubação, como se descreve no parágrafo seguinte. A concentração de polímero tal como no Exemplo 4, é igual a 7 % em peso e a concentração de cloreto de cálcio é igual a 3,8 % em relação ao peso total da solução.

A solução é mantida sobre a correia para incubação durante cerca de oito minutos (a partir do momento em que a solução é depositada sobre a correia até se realizar o corte), sob uma

atmosfera de azoto aquecido ( $50^{\circ}\text{C}$ ) até se transformar em gel duro. O gel é cortado em duas peças, "L1" e "L2", e é em seguida cortado em cintas com cerca de  $1/4''$  (7 milímetros) de largura a um ângulo de  $90^{\circ}$  em relação ao comprimento do gel. Para que a reacção continue no gel, prossegue-se a incubação durante cerca de cento e dez minutos a  $50^{\circ}\text{C}$ .

A polpa assim preparada consiste em fibras finas muito fibriladas e tem as propriedades indicadas no Quadro 5.

#### Quadro 5

##### Propriedades da Polpa

|                             | <u>L1</u> | <u>L2</u> |
|-----------------------------|-----------|-----------|
| Viscosidade inerente        | 3,06      | 2,72      |
| Diâmetro das fibras (mm)    | 0,02-0,15 | 0,02-0,15 |
| Comprimento das fibras,(mm) | 1-7       | 1-7       |

#### Exemplo 6

Este Exemplo refere-se a um processo para a preparação de polpa de poli-(p-fenileno-tereftalamida) (PPC-T), usando um aparelho de orientação do escoamento longitudinal com paredes porosas que proporcionam uma camada de N-metil-pirrolidona nas paredes interiores que formam o percurso de escoamento, para minimizar a formação de depósitos.

Na abertura de descarga de um polimerizador de parafuso duplo de 10,7 cm (5"), com toda a superfície limpa tendo uma camisa de arrefecimento, mas operada sem líquido de arrefecimento, coloca-se um aparelho de orientação de escoamento no sentido

longitudinal tendo um percurso de escoamento rectangular linearmente inclinado constituído por chapas de metal poroso. O aparelho de orientação do escoamento tem um percurso de escoamento orientado verticalmente para baixo, com uma entrada que mede 11,2 mm × 48,3 mm (0,44 polegada × 1,9 polegada) para o material, que recebe directamente descarregado do polimerizador, com um comprimento de cerca de 6,4 centímetros (2,5 polegadas) e uma saída que mede 5,8 mm × 48,3 mm (0,23 × 1,9 polegada). As placas porosas que formam as paredes são placas porosas de aço inoxidável (316) com cerca de 3,2 mm (0,125 polegada) de espessura e que têm uma porosidade de 0,2 a 1,0 micron. As placas são suportadas numa carcaça com condutas apropriadas que fornecem N-metil-pirrolidona às superfícies exteriores das chapas.

O polimerizador descarrega uma solução de poli-(p-fenileno-tereftalamida) a 9,2 % em peso que se polimeriza activamente em N-metil-pirrolidona (NMP) e cloreto de cálcio (a proporção molar de  $\text{CaCl}_2$  para a quantidade inicial da p-fenileno-diamina é igual a 1,38). Enquanto ainda está a polimerizar-se, a solução de PPD-T é submetida a extrusão no aparelho de orientação do escoamento a uma taxa de escoamento do polímero de 5,57 kg por hora (12,3 pph). As superfícies internas das paredes porosas são alimentadas continuamente com uma camada de NMP que se faz exsudar através das placas metálicas porosas com um caudal de aproximadamente 0,26 ml/cm<sup>2</sup>/minuto (1,7 ml/polegada quadrada/minuto), com base na área total das placas porosas em contacto com a solução de PPD-T. A viscosidade inerente da poli-(p-fenileno-tereftalamida) na solução que sai do aparelho que orienta o escoamento é aproximadamente igual a 2,3.

A solução viscosa e ainda líquida que sai do aparelho de orientação do escoamento é recolhida periodicamente numa chapa horizontal, à medida que a chapa se desloca por baixo da saída com que uma velocidade aproximadamente igual à velocidade de saída da solução através da saída do percurso de escoamento. Incuba-se a cinta com aproximadamente 5,1 centímetros (2 polegadas) de largura de solução submetida a extrusão sobre a chapa nas condições ambientes e ao fim de cerca de quarenta segundos gelifica de maneira a obter-se um gel macio. O gel é então cortado em pedaços com 0,85 cm (3/8 polegada) transversalmente em relação à direcção do escoamento. As peças cortadas são então colocadas num aquecedor durante uma hora, a aproximadamente 44°C, para se incubarem posteriormente.

Para isolar a polpa, as peças incubadas são colocadas em água num misturador de Waringe agitadas a alta velocidade durante vários minutos. A polpa é alternadamente recolhida no filtro e reciclada para o misturador para uma breve agitação com água cinco vezes. A polpa produzida assim isolada é composta por polpa de PPD-T muito fibrilada, com uma viscosidade inerente igual a 3,1.

#### Exemplo 7

Utiliza-se o mesmo equipamento e as mesmas maneiras de proceder que no Exemplo 6 para a preparação da solução e para a extrusão, com a diferença de a solução submetida a extrusão ser produzida com um caudal de escoamento do polímero de 5,6 kg por hora (12,4 libras por hora) e o caudal da N-metil-pirrolidona ser igual a 4,4 milímetros/polegada quadrada/minuto. A polimerização e a extrusão realizam-se durante um período de cinco ho-

ras. O percurso de escoamento do dispositivo de orientação de escoamento fica largamente livre de quaisquer depósitos durante o funcionamento em cinco horas, mas com bloqueamento parcial mínimo ocasional adjacientemente à saída do percurso de escoamento que é facilmente desalojado mecanicamente para reabrir completamente o percurso de escoamento.

### Exemplo 8

Este Exemplo refere-se à preparação de polpa de poli-(p-fenileno-tereftalamida) num dissolvente de NMP-CaCl<sub>2</sub>, usando um equipamento de produção contínua à escala piloto.

Alimenta-se uma solução de p-fenileno-diamina em NMP-CaCl<sub>2</sub> a 10°C, contendo 5,5 % em peso de p-fenileno-diamina, 7,4 % de CaCl<sub>2</sub>, 87,1 % de NMP e menos do que 200 ppm de água, a um misturador e mistura-se com uma quantidade de TCl fundido que é igual a 35 % de quantidade estequiométrica. O pré-polímero resultante é bombeado através de um permutador de calor para arrefecer o pré-polímero até cerca de 5°C. O pré-polímero é em seguida misturado com TCl fundido a uma taxa apropriada para originar um equilíbrio estequiométrico entre o TCl e a diamina na mistura, usando o equipamento tal como é descrito na patente de invenção norte-americana número 3.849.074. A mistura é feita passar continuamente através de um polimerizador de parafuso duplo contínuo de 5,1 cm (duas polegadas) com toda a superfície limpa, com uma camisa, mas a trabalhar com líquido de arrefecimento. As quantidades de reagentes são empregadas para produzir PPD-T a uma produção mássica de cerca de 0,45 kg por hora (10 libras por hora).

A solução líquida proveniente do polimerizador escoar-se

directamente para um aparelho de orientação do escoamento, montado muito próximo, e depois para uma correia contínua para transportar o material depois de submetido a extrusão afastando-o. O aparelho de orientação do escoamento e o polimerizador são do tipo representado nas figuras 2 e 3, que têm paredes definindo o percurso de escoamento longitudinal, medindo a entrada para o percurso de escoamento  $19,1 \times 32$  mm ( $0,75 \times 1,25$  polegadas) e medindo a saída  $6,4 \times 32$  mm ( $0,25 \times 1,25$  polegadas) e sendo o comprimento o percurso de escoamento de 114 mm (4,5 polegadas). Alimenta-se N-metil-pirrolidona ao aparelho de orientação do escoamento com um caudal suficiente para formar e manter uma camada limitativa entre as paredes porosas e a solução. A correia tem 20,32 cm (8 polegadas) de largura, tem o comprimento de cerca de 12,2 m (40 pés) e é geralmente horizontal. A superfície da correia fica a cerca 1,3 cm (1/2 polegada) por baixo de saída do percurso de escoamento e o ângulo do percurso de escoamento do aparelho de orientação do escoamento em relação à superfície da correia é igual a 90 graus. Toda a área da correia e a saída do aparelho de orientação do escoamento estão encerradas e ficam sob uma almofada de azoto aquecido a  $45^{\circ}\text{C}$ . Submete-se a extrusão uma cinta com aproximadamente 3,2 cm (1,25 polegada) de largura a partir do aparelho com uma velocidade de cerca de 3,6 metros por minuto (11,7 pés/minuto) e a velocidade da correia é também igual a cerca de 3,6 metros por minuto (11,7 pés/minuto). Depois de ter percorrido na correia uma distância de 10,7 metros = 35 pés (cerca de cinco minutos) a cinta de solução endurece. Um cortador de guilhotina com o seu curso proporcionado com a velocidade da correia faz cortes a distâncias de 7,6 cm

(3 polegadas) a partir da extremidade da superfície horizontal da correia e o cortador corta o gel em peças com cerca de 6,4 mm (1/4") a um ângulo de 90 graus em relação ao comprimento do gel. As peças do gel que atingem a extremidade da porção horizontal da correia caem para dentro de baldes de 19 litros (5 galões). Quando cheios, os baldes são colocados numa estufa para incubação continuada a 45°C durante sessenta minutos.

Os baldes são retirados da estufa numa base periódica e despejados num moíno de neutralização de pequena capacidade (cerca de 95 litros = 25 galões), que é alimentado com solução diluída de soda cáustica. A neutralização e a coagulação no moíno de neutralização ocorre simultaneamente com a redução inicial de tamanho. A saída do moíno de neutralização é continuamente alimentada a um refinador para posterior redução do tamanho. A saída do refinador é então alimentada a um tanque de suspensão que conserva o volume de aproximadamente 760 litros (200 galões) de suspensão sob agitação. A suspensão proveniente do tanque de suspensão é continuamente depositada num filtro horizontal [comprimento 10,7 metros (35 pés) e largura 43,2 cm (17 polegadas)], em que a polpa é alternadamente lavada e desidratada sob vácuo doze vezes. O bolo húmido resultante é então seco continuamente em um secador rotativo aquecido com vapor de água.

A polpa assim preparada consiste em polpa fina muito fibrilada tendo uma gama de diâmetro menor do que 0,15 milímetro, um comprimento menor do que ou igual a cerca de 6 milímetros e uma área superficial maior do que 4,0 m<sup>2</sup>/g.

Fei-

BAD ORIGINAL

REIVINDICAÇÕES

---

1.- Processo para a preparação de polpa de para-aramida, caracterizado pelo facto:

de se formar uma solução líquida que se polimeriza activamente, contendo cadeias de polímero de uma para-aramida fazendo contactar sob agitação quantidades substancialmente estequiométricas de halogeneto de diácido aromático consistindo essencialmente num halogeneto de diácido aromático orientado na posição para e de diamina aromática que consiste essencialmente numa diamina aromática orientada na posição para em um sistema dissolvente de amida substancialmente anidro;

de se submeter a referida solução líquida, quando a viscosidade inerente da para-amida está compreendida entre cerca de 1 e cerca de 4, a escoamento de orientação que produz uma solução líquida opticamente anisotrópica contendo domínios de cadeias



de polímero dentro dos quais as cadeias de polímero de para-aramida são substancialmente orientadas na direcção do escoamento;

de se incubar a mencionada solução líquida anisotrópica durante pelo menos um intervalo de tempo suficiente para que a citada solução anisotrópica se transforme num gel, iniciando-se a citada incubação quando a referida solução líquida opticamente anisotrópica tem uma viscosidade suficiente para manter geralmente a orientação das referidas cadeias de polímero na mencionada solução líquida anisotrópica até que a citada solução líquida se transforme num gel;

de se cortar o referido gel em intervalos escolhidos transversalmente em relação à orientação das cadeias de polímero no referido gel; e

de se isolar a polpa de para-aramida a partir do mencionado gel.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se realizar a citada operação que consiste em submeter a referida solução a escoamento de orientação mediante extrusão da mencionada solução através de um cunho para originar uma massa em solução anisotrópica alongada.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de a citada operação de incubação da referida solução anisotrópica até que a mencionada solução se transforme num gel se realizar inicialmente enquanto se transporta a citada



massa em solução anisotrópica alongada afastando-se do referido cunho com uma velocidade não menor do que a velocidade da massa que sai do mencionado cunho.

4.- Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de a citada incubação se realizar inicialmente depositando a referida massa em solução alongada numa superfície geralmente horizontal que se move afastando-se do mencionado cunho com uma velocidade não menor do que a velocidade da massa que sai do citado cunho.

5.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a referida solução líquida ser submetida a um escoamento de orientação para produzir a mencionada solução anisotrópica quando a viscosidade inerente da para-amida está compreendida entre cerca de 2 e 3,5.

6.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a citada operação de incubação se iniciar quando a viscosidade da referida solução líquida anisotrópica está compreendida entre cerca de 50 e cerca de 500 poises.

7.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se prosseguir a mencionada incubação do citado gel subsequentemente ao corte do referido gel realizado trans-

versalmente.

8.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se formar a mencionada solução líquida que se polimeriza activamente dissolvendo a citada diamina aromática no referido sistema dissolvente e adicionando entre cerca de 30 % e cerca de 50 % do mencionado halogeneto de diácido aromático para se obter uma solução de pré-polímero e de se adicionar subsequentemente o resto da quantidade estequiométrica do citado halogeneto de diácido.

9.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se fazer contactar o referido halogeneto de diácido e a mencionada diamina em quantidades suficientes para se obter uma concentração final compreendida entre cerca de 6 % e cerca de 13 % em peso de para-aramida no citado sistema dissolvente.

10.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se realizar a referida incubação a uma temperatura compreendida entre cerca de 25°C e cerca de 60°C.

11.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de pelo menos cerca de 80 por cento em moles da mencionada diamina aromática ser p-fenilenodiamina e pelo menos cerca de 80 por cento em moles do citado halogeneto de diácido



aromático ser halogeneto de tereftaloílo.

12.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a referida diamina aromática ser p-fenilendiamina e o mencionado halogeneto de diácido aromático ser halogeneto de tereftaloílo.

13.- Processo para a preparação de polpa de para-aramida, caracterizado pelo facto:

de se formar uma solução líquida que se polimeriza activamente contendo cadeias de polímeros de uma para-aramida fazendo contactar sob agitação quantidades substancialmente estequiométricas de halogeneto de diácido aromático que consiste essencialmente num halogeneto de diácido aromático orientado na posição para e numa diamina aromática consistindo essencialmente numa diamina aromática orientada na posição para em um sistema dissolvente de amida substancialmente anidro:

de se submeter a extrusão a mencionada solução líquida, quando a viscosidade inerente da para-aramida se encontra compreendida entre cerca de 1 e cerca de 4, através de uma instalação de orientação do escoamento no sentido do comprimento tendo superfícies interiores que definem um percurso de escoamento longitudinal para produzir uma massa de solução líquida alongada opticamente anisotrópica contendo domínios de cadeias de polímeros de para-aramida que são substancialmente orientados na direcção da extru-

são;

de se proporcionar uma camada de fluido que não coagula sobre as citadas superfícies interiores da referida instalação de orientação do escoamento no sentido longitudinal durante a mencionada operação de extrusão para diminuir o contacto da citada solução líquida com as referidas superfícies interiores;

de se incubar a mencionada massa de solução líquida alongada anisotrópica durante pelo menos um intervalo de tempo suficiente para que a citada solução anisotrópica gelifique; e

de se isolar a polpa de para-aramida a partir do referido gel.

14.- Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo facto de o mencionado fluido não coagulante compreender o citado sistema de dissolvente ou uma amida usada no referido sistema de dissolvente.

15.- Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo facto de o mencionado sistema de dissolvente compreender N-metil-pirrolidona e cloreto de cálcio e de o citado fluido não coagulante ser N-metil-pirrolidona.

16.- Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo facto de a referida instalação de orientação do escoamento no sentido longitudinal ter paredes porosas que proporcionam aberturas nas mencionadas superfícies interiores e de se fazer

exsudar o citado fluido não coagulante a partir das referidas paredes porosas para dentro do mencionado percurso de escoamento para proporcionar a citada camada de fluido não coagulante.

17.- Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo facto de substancialmente todas as referidas superfícies interiores que definem o mencionado percurso de escoamento serem proporcionadas pelas citadas paredes porosas.

18.- Instalação de orientação do escoamento no sentido longitudinal para formar uma massa de solução de para-aramida líquida alongada opticamente anisotrópica que contém domínios de cadeias de polímeros dentro dos quais as cadeias de polímero de para-aramida são substancialmente orientadas na direcção do comprimento da referida massa, caracterizada pelo facto de compreender:

uma caixa;

um trajecto de escoamento longitudinal proporcionado no interior da mencionada caixa e que tem uma entrada e uma saída, decrescendo o valor da área da secção recta do citado percurso de passagem desde a referida entrada até à mencionada saída;

meios para alimentar uma solução da citada para-aramida à referida entrada do mencionado percurso de escoamento;

paredes porosas proporcionadas no interior da citada caixa e que têm superfícies interiores e exteriores, definindo as refe-

das superfícies interiores das mencionadas paredes porosas o citado percurso de escoamento longitudinal de maneira substancialmente inteira;

meios de alimentação de fluido não coagulante para abastecer um fluido não coagulante à referida solução para a mencionada caixa; e

meios de conduta na mencionada caixa que proporcionam uma comunicação de fluido entre os citados meios de alimentação de fluido e as referidas paredes exteriores das mencionadas paredes porosas de maneira que o citado fluido não coagulante é obrigado a exsudar através das referidas paredes porosas para formar uma camada de fluido não coagulante nas mencionadas superfícies interiores para diminuir o contacto da citada solução com as referidas superfícies interiores enquanto a mencionada solução sofre um escoamento longitudinal no citado percurso de escoamento.

19.- Polpa de para-aramida, caracterizada pelo facto de consistir essencialmente em fibras curtas semelhantes a polpa que formam feixes de fibrilas de diâmetro submicrónico de para-aramida isenta de grupos de ácido sulfónico e tendo uma viscosidade inerente compreendida entre cerca de 2,0 e cerca de 4,5, tendo um diâmetro compreendido entre cerca de  $1 \mu$  e cerca de  $150 \mu$  e um comprimento compreendido entre cerca de 0,2 mm e cerca de 35 mm, tendo um índice de cristalinidade inferior a cerca de 50, um tamanho das cristalites menor do que cerca de  $40 \text{ \AA}$  e uma

área superficial maior do que cerca de 2 m<sup>2</sup>/g.

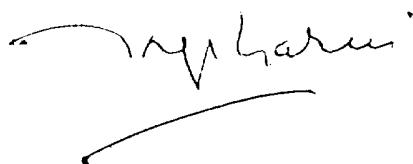
20.- Polpa de poli-(p-fenileno-tereftalimida), caracterizada pelo facto de consistir essencialmente em fibras curtas semelhantes a polpa constituída por feixes de fibrilas de diâmetro submicrónico de poli-(p-fenileno-tereftalimida) isenta de grupos de ácido sulfónico e tendo uma viscosidade inerente compreendida entre cerca de 2,0 e cerca de 4,5, tendo um diâmetro compreendido entre cerca de 1  $\mu$  e cerca de 150  $\mu$  e um comprimento compreendido entre cerca de 0,2 mm e cerca de 35 mm, tendo um índice de cristalinidade menor do que cerca de 50, um tamanho das cristalites menor do que cerca de 40 Å e uma área superficial maior do que cerca de 2 m<sup>2</sup>/g.

21.- Polpa de para-amida consistindo essencialmente em fibras curtas, nunca secas, semelhantes a polpa não dobradas, constituída por feixes de fibrilas de diâmetro submicrónico de para-amida isenta de ácido sulfónico e tendo uma viscosidade inerente compreendida entre cerca de 2,0 e cerca de 4,5, tendo um diâmetro compreendido entre cerca de 1  $\mu$  e cerca de 150  $\mu$  e um comprimento compreendido entre cerca de 0,2 mm e cerca de 35 mm e, quando secas, um índice de cristalinidade menor do que cerca de 50, um tamanho das cristalites menor do que cerca de 40 Å e uma área superficial maior do que cerca de 2 m<sup>2</sup>/g, contendo as referidas fibras curtas pelo menos cerca de 30 % de água com base

4.

nas fibras secas,

Lisboa, 30 de Junho de 1989  
O Agente Especial da Propriedade Industrial

A handwritten signature in cursive script, appearing to read 'M. Barros', with a horizontal line underneath.

R E S U M O

"Processo e instalação para a preparação de polpa de para-  
-aramida e polpa assim obtida"

Um processo para a preparação de polpa de para-aramida inclui a formação de uma solução líquida que se polimeriza activamente e submeter-se a solução a escoamento de orientação que origina uma solução líquida opticamente anisotrópica com cadeias de polímeros orientadas na direcção do escoamento. Quando a solução tiver uma viscosidade suficiente para manter a orientação das cadeias de polímero, a solução é incubada até gelificar. O gel é cortado transversalmente em intervalos e isola-se a polpa de para-aramida do gel. A polpa de para-aramida produzida pelo presente processo pode ser usada de maneira análoga à polpa produzida a partir de fibras fiadas.

Lisboa, 30 de Junho de 1989  
O Agente Oficial da Propriedade Industrial

5

FIG. I

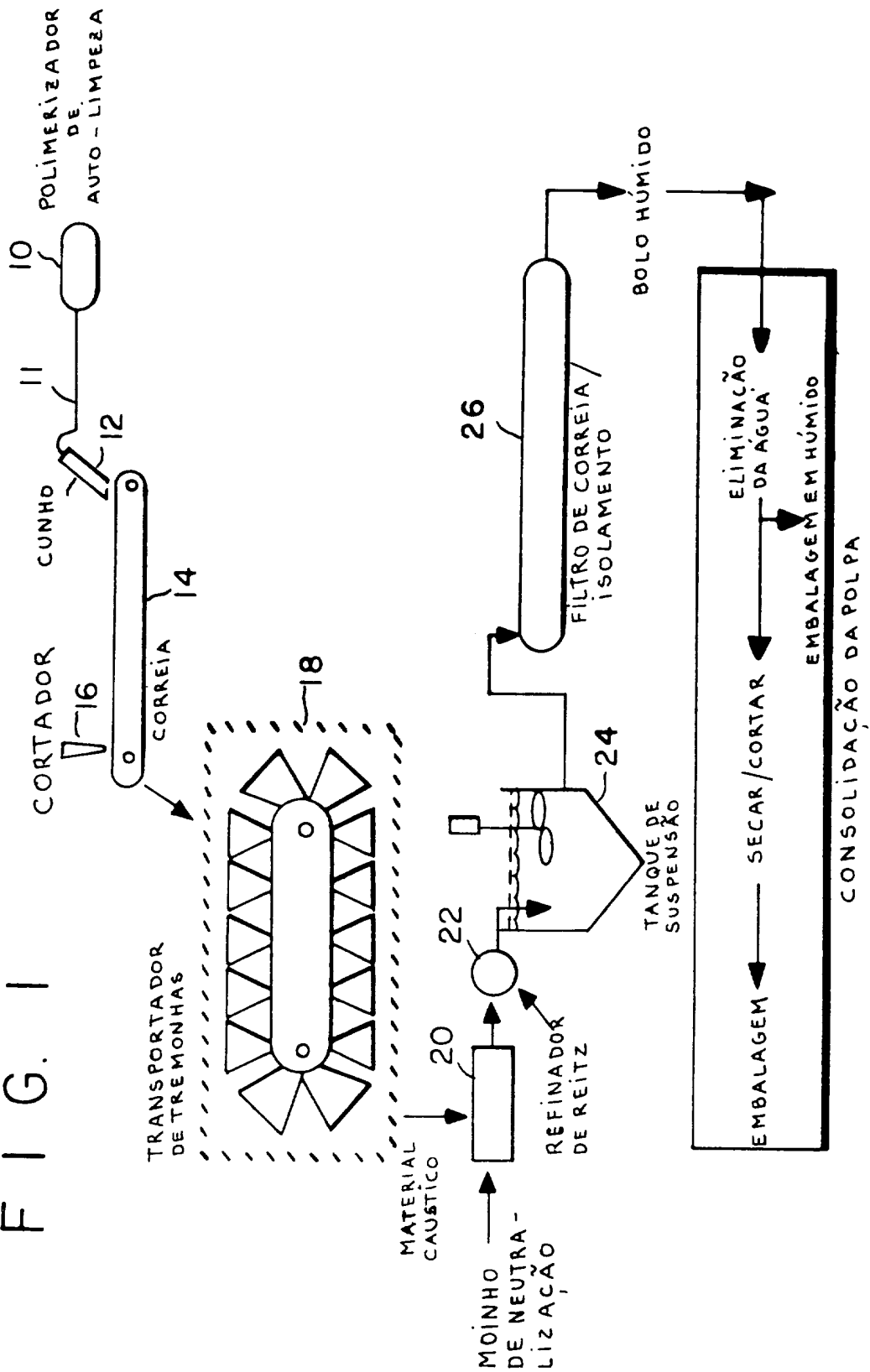
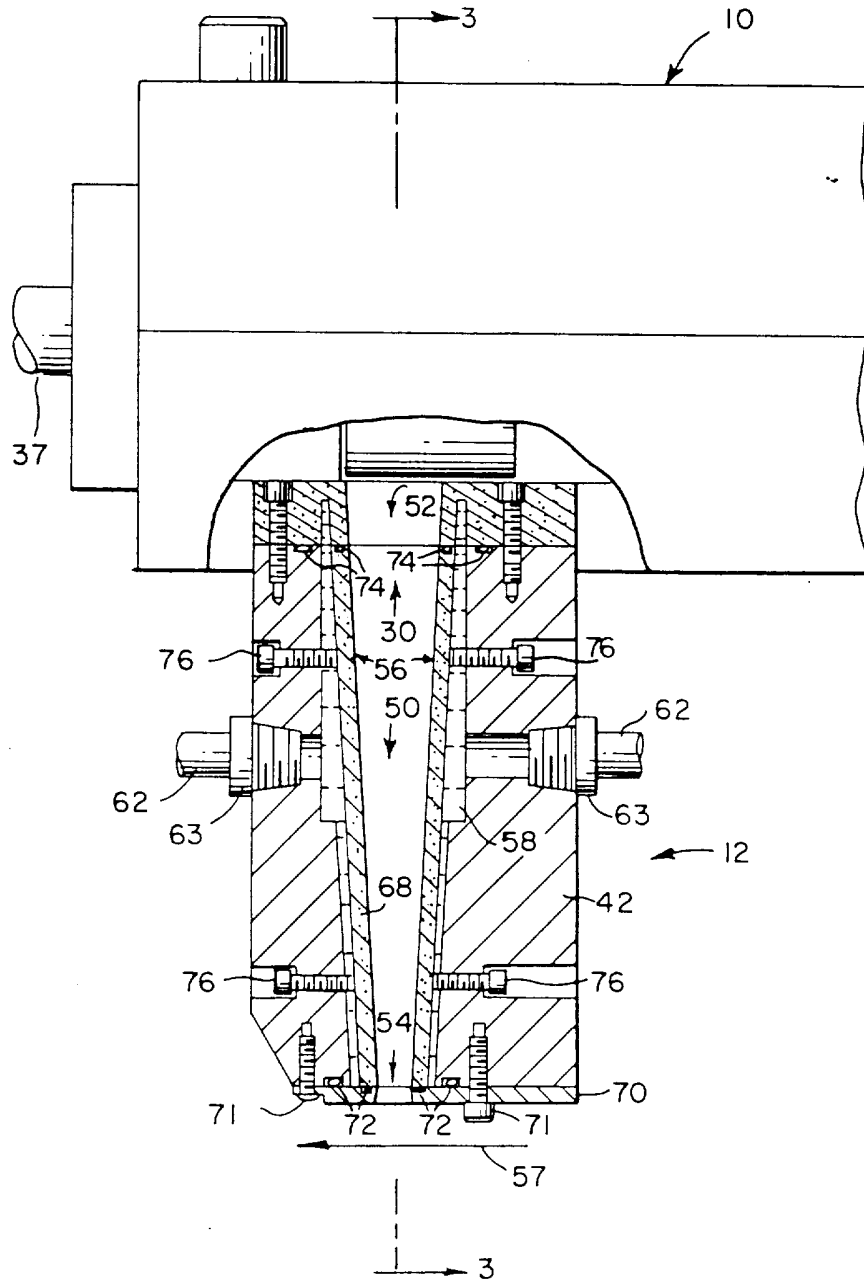


FIG. 2



F I G. 3

