



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0602706-7 B1**



\* B R F I D 6 0 2 7 0 6 B 1 \*

**(22) Data do Depósito: 19/06/2006**

**(45) Data de Concessão: 29/01/2019**

---

**(54) Título:** PROCESSO DE FUSÃO DE POLÍMEROS ACRÍLICOS E MODACRÍLICOS

**(51) Int.Cl.:** D01F 6/18; B29C 47/00; D01F 6/28.

**(73) Titular(es):** NILTON PEREIRA ALVES.

**(72) Inventor(es):** NILTON PEREIRA ALVES.

**(57) Resumo:** PROCESSO DE FUSÃO DE POLÍMERO ACRÍLICO E MODACRÍLICO, POLÍMERO ACRÍLICO E MODACRÍLICO, COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO ACRÍLICO E MODACRÍLICO, E USO DO POLÍMERO ACRÍLICO E MODACRÍLICO O processo de fusão de polímeros derivados da acrilonitrila, homo ou copolimerizada com diferentes tipos de monômeros é realizado em um meio não solvente destes polímeros, caracterizado principalmente por alta polaridade e alto ponto de ebulição, como os glicóis e suas misturas, Os glicóis impedem ou retardam a ciclização do nitrogênio nitrílico dos polímeros fazendo com que a fusão ocorra. Após a fusão o polímero é transferido para uma extrusora e pode ser conformado em filamentos e qualquer outro tipo de objeto desejado, tais como tubos, tarugos e placas.

**PROCESSO DE FUSÃO DE POLÍMEROS ACRÍLICOS E MODACRÍLICOS****CAMPO DA INVENÇÃO**

[001] A presente invenção trata de um processo de fusão de polímeros acrílicos e modacrílicos, derivados de acrilonitrila com aplicações principalmente na fabricação de fibras e objetos moldados por extrusão, tais como, tubos, tarugos e placas.

**ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

[002] É conhecido que a poliacrilonitrila (PAN) homo e copolimerizada com diversos monômeros, mais comumente acetato de vinila, estireno, metacrilato de metila e acrilato de metila, ao ser aquecida, o nitrogênio do agrupamento nitrílico sofre ciclização e por consequência provoca a formação de ligações cruzadas ou de reticulação (*cross-links*) na cadeia polimérica, fazendo com que não haja fusão do polímero, resultando em um produto degradado com a total perda das propriedades físicas e mecânicas do polímero original.

[003] Esta característica da poliacrilonitrila faz com que o processo de fabricação de fibras, principalmente para aplicações têxteis, ainda seja feito por processos tradicionais antigos, onde poucas melhorias foram introduzidas ao longo das últimas décadas. No processo úmido (*wet spinning*) faz-se a dissolução da poliacrilonitrila em um solvente altamente polar, sendo o solvente mais utilizado a dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc), a solução de tiocianato de amônio, a solução de cloreto de zinco e também o ácido nítrico. Nestes processos a poliacrilonitrila é dissolvida no solvente, na concentração que forneça a viscosidade adequada para o seu bombeamento através de fieiras, imersas em um banho de coagulação

tipicamente aquoso. Os filamentos formados são estirados e secados. Também é utilizado o processo sem coagulação da solução de poliacrilonitrila, onde o solvente é evaporado após os filamentos saírem da fieira (*dry spinning*).

[004] Por questões econômicas em ambos os processos, faz-se necessário a recuperação e reciclagem de todos os solventes empregados. Aspectos ambientais encarecem também, já que todos os resíduos gerados não podem ser descartados para o meio ambiente, por serem altamente poluidores da água e do solo. Fatores relacionados com a higiene ocupacional dos operadores destas plantas não podem ser negligenciados devido à toxicidade destes solventes.

[005] O processo de fabricação de fibras de poliacrilonitrila por extrusão possui grande vantagem sobre o processo convencional, já que permite uma grande redução de custos por não utilizar ou utilizar solventes em quantidades pequenas, fazendo com que estas fibras possam ter aplicações não têxteis, como substitutivas do amianto, isolamentos térmicos, reforços para cimento e fibras resistente ao calor.

[006] Com o propósito de fabricação de fibras acrílicas e modacrílicas por processo de extrusão as patentes publicadas existentes descrevem processos baseados na:

a) Utilização de polímeros acrílicos fusíveis

[007] As patentes US 5,602,222 e US 5,618,901 descrevem a obtenção de polímeros acrílicos fusíveis a partir da copolimerização da acrilonitrila com diversos comonômeros como metacrilonitrila, estireno, acetato de vinila, metacrilato de metila e acrilato de metila, polimerizados em presença de emulsificantes, alquil-

mercaptanas e persulfato de amônio como iniciador. Os polímeros obtidos nas condições de polimerização descritas nestas patentes apresentam propriedades térmicas, físicas e mecânicas adequadas à extrusão e podem ser encontrados comercialmente com as marcas Barex® e Amilon®. A desvantagem destes polímeros é o elevado custo o que inviabiliza muitas de suas aplicações potenciais.

b) Fusão da poliacrilonitrila (PAN)

[008] Várias patentes, tais como US 5,589,264 e US 5,434,002 descrevem processos de obtenção de fibras acrílicas e modacrílicas por extrusão de um gel constituído de uma mistura poliacrilonitrila e água, fundido à alta pressão.

[009] O Opferkuch e Ross (US 3,388,202 de 1968) foram os primeiros a descobrir a fusibilidade da poliacrilonitrila quando misturada com água e submetida à alta pressão em reator fechado. Nestas condições a temperatura de fusão da poliacrilonitrila se situa abaixo da sua temperatura de degradação, o que permite a extrusão e conformação.

[010] A patente US 3,984,601 de 1976 (DuPont) descreve as concentrações de água e copolímeros acrílicos adequadas a fabricação de filamentos e filmes. Também descreve as condições de extrusão e as propriedades dos filamentos obtidos.

[011] A patente Inglesa GB 1,327,140 descreve a obtenção de fibras acrílicas por pré-moldagem do polímero à alta temperatura e pressão. Por esse processo foram obtidas fibras de coloração marrom-escuro.

[012] Portanto, por meio de pesquisas e estudos direcionados a fusão de polímeros, o Depositante, chegou aos objetivos aqui descritos como um novo processo de fusão

de polímeros acrílicos.

[013] Ambos os processos relatados apresentam vários impedimentos técnicos e econômicos que ainda não foram superados e tornam as fibras obtidas não competitivas com as obtidas pelos processos atuais úmido (*wet spinning*) e fiação (*dry spinning*).

[014] O custo das matérias-primas, tempo de polimerização, dificuldades de polimerização em processo contínuo, dificuldades de floculação do polímero em estado de emulsão, tornam os polímeros acrílicos e modacrílicos fusíveis inviáveis economicamente para as aplicações têxteis ou não, quando comparados aos obtidos por processos convencionais.

[015] Já os processos envolvendo a fusão da poliacrilonitrila com água sob pressão, são difíceis de serem transformados em processos contínuos, sendo que até hoje foi somente demonstrado do ponto de vista técnico que é possível a fusão do polímero acrílico e modacrílico abaixo de sua temperatura de degradação, mas isto ainda não permitiu sua aplicação industrial.

#### **BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS**

[016] A FIG. 1 apresenta os espectros de infravermelho comparativos de PAN antes e após fusão.

[017] A FIG. 2 apresenta um desenho esquemático do equipamento de fusão de PAN empregado.

[018] A FIG. 3 apresenta filamentos de 32 DTEX obtidos conforme Exemplo 1.

[019] A FIG. 4 apresenta filamentos de 450 DTEX obtidos conforme Exemplo 2.

[020] A FIG. 5 apresenta um tarugo de PAN 8 mm de diâmetro obtido conforme Exemplo 6.

**DESCRIÇÃO DA PRESENTE INVENÇÃO**

[021] A presente invenção destaca um processo de fusão de polímeros acrílicos e modacrílicos compreendendo as seguintes etapas:

- preparar o meio de fusão e transferência térmica contendo um líquido não solvente de alta polaridade, preferencialmente glicóis e suas misturas, e estabilizantes impeditivos ou retardantes da ciclização do polímero fundido;
- aquecer até temperatura de fusão do polímero;
- obter uma massa de polímero fundido;
- sujeitar a massa de polímero fundido obtida a um processo de extrusão; e
- obter a forma desejada do polímero.

[022] Nesta presente invenção resolvemos o problema da fusibilidade da poliacrilonitrila em condições normais de pressão, fazendo sua fusão em um líquido não solvente fortemente polar e de alto ponto de ebulição. A massa de poliacrilonitrila fundida neste meio pode ser transferida para uma extrusora e conformada em filamentos ou em outra forma desejada.

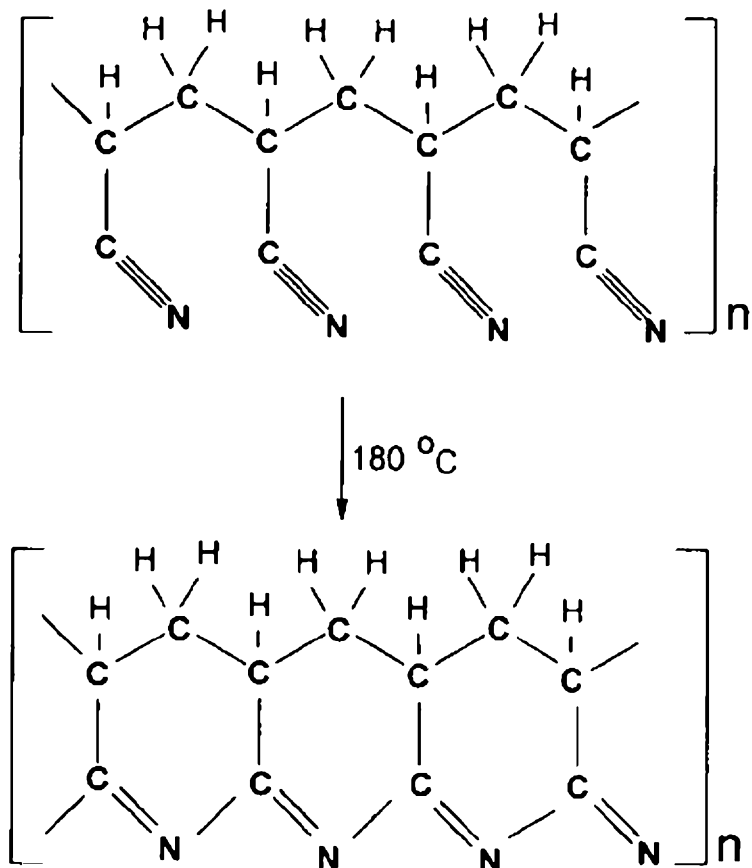
[023] Como o meio líquido de fusão é um não solvente do polímero, seu consumo é muito pequeno em relação aos processos convencionais úmido (*wet spinning*) e seco (*dry spinning*).

[024] Outro aspecto relevante desta presente invenção é que os não solventes dos polímeros empregados na fusão são de baixa toxicidade ambiental e biológica, quando comparados com os solventes típicos dos processos tradicionais, como a dimetilformamida e a dimetilacetamida.

[025] Esta invenção está baseada na descoberta que os polímeros constituídos de poliacrilonitrila copolimerizada com diferentes monômeros, se fundem em meios altamente polares como os glicóis. O meio sendo altamente polar impede a ciclização do nitrogênio do agrupamento nitrílico fazendo com que haja a fusão do polímero.

[026] Sem a estabilização do nitrogênio a ciclização da poliacrilonitrila se inicia a aproximadamente 180°C com grande liberação de energia, o que pode ser facilmente observada por DSC. Esta ciclização tanto ocorre em presença de atmosfera de ar quanto gás inerte. É relatado que espécies iônicas presentes no polímero podem agir como iniciadores, alterando consideravelmente a temperatura onde ocorre a ciclização.

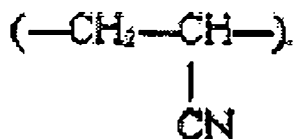
[027] A seguir um exemplo da reação de ciclização da poliacrilonitrila:



[028] A reação é muito rápida, exotérmica e a ciclização pode ser percebida pela mudança de coloração do polímero. Durante a ciclização o polímero inicialmente branco, se torna amarelado, laranja e por fim marrom escuro e com características quebradiças e é infusível. A ciclização também pode ocorrer entre cadeias poliméricas diferentes, resultando em entrelaçamentos tridimensionais. Esta propriedade da poliacrilonitrila é aproveitada para a obtenção de fibras de carbono resistente a altas temperaturas.

[029] Os produtos liberados durante a ciclização podem ser a amônia, água e o ácido cianídrico.

[030] Os polímeros da presente invenção possuem mais que 35% de unidades derivadas da acrilonitrila copolimerizada com um ou mais comonômeros, representados por unidade acrílica, tal como:



[031] Quimicamente um polímero acrílico é definido como tendo mais que 85% de unidades de acrilonitrila. Modacrílico são os polímeros que possuem de 35% a 85% em peso de unidade de acrilonitrila.

[032] Possivelmente a solvatação da molécula de poliacrilonitrila em solventes altamente polares como água, álcoois e glicóis, faz com que o dipolo do nitrogênio nitrílico seja preferencialmente atraído pelos dipolos dos hidrogênios destas substâncias, impedindo com isso formação de ligações com carbonos vizinhos e a ciclização da cadeia.

[033] Tais glicóis são selecionados dentre os

álcoois contendo duas ou mais hidroxilas por molécula e entre eles podemos destacar os mais comuns, como o etilenoglicol, o dietilenoglicol, trietilenoglicol, polietilenoglicol, propilenoglicol, butilenoglicol e o glicerol.

[034] Mesmo com o aquecimento prolongado da poliacrilonitrila no glicol, ocorre a sua ciclização entre 5 e 10 minutos decorridos da fusão. Este tempo de permanência da poliacrilonitrila na forma fundida é muito curto para seu processamento em extrusoras e descobrimos que se alguns aditivos como ácidos inorgânicos de alto ponto de ebulição forem adicionados em pequenas concentrações ao glicol, a poliacrilonitrila pode permanecer fundida sem ciclização por horas, o que é tempo suficiente para permitir o seu processamento contínuo.

[035] Comprovamos por análises de infravermelho que a poliacrilonitrila copolimerizada com 6% de acetato de vinila não apresentou ciclização mesmo após ser mantida fundida por 100 min., em mistura 48% monoetilenoglicol, 48% dietilenoglicol e 4% de ácido fosfórico.

[036] Na FIG. 1, podemos observar os espectros de infravermelho comparativos de PAN antes e após fusão, conforme a transmitância e número de ondas medida em  $\text{cm}^{-1}$ .

[037] A forte banda observada em  $2.240 \text{ cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento do agrupamento  $\text{C}\equiv\text{N}$  e tende a diminuir de intensidade durante a ciclização. As frequências observadas entre  $1.700$  e  $1.000 \text{ cm}^{-1}$ , principalmente em  $1.740 \text{ cm}^{-1}$  correspondente ao modo de estiramento do agrupamento  $\text{C}=\text{O}$ , proveniente do comonômero acetato de vinila. Durante a ciclização ocorre a formação de agrupamentos  $\text{C}=\text{O}$ , o que faz a intensidade desta banda aumentar.

[038] Os agrupamentos que podem ser formados durante a ciclização, tendem a aumentar de intensidade.

[039] O espectro A corresponde ao espectro da poliacrilonitrila original copolimerizada com 6% de acetato de vinila na forma de filme obtido pela dissolução do polímero em DMF e secagem a 105°C.

[040] O espectro B corresponde a amostra do mesmo polímero que foi mantido fundido a 190°C por 100 minutos na mistura etilenoglicol / dietilenoglicol / ácido fosfórico. Pode-se notar nestes espectros comparativos que o nível de ciclização foi pequeno na amostra de PAN fundida, pois a frequência correspondente ao agrupamento  $C\equiv N$  continuou bastante intensa e além disso a viscosidade da massa permaneceu satisfatória para extrusão em filamentos que se apresentaram de coloração amarelo claro.

[041] A FIG. 2 representa um desenho do equipamento de fusão de PAN empregado.

#### **EXEMPLOS**

[042] Os exemplos dispostos na presente invenção são meramente ilustrativos, para fins de melhor demonstrar uma das realizações preferidas, que é representativo, mas não-limitativo aos experimentos realizados.

#### **EXEMPLO 1**

[043] Aproximadamente 100,0 g de PAN copolimerizado com 6 % de acetato de vinila foi adicionado em 1.000 g de uma mistura contendo 975 g de monoetilenoglicol (MEG) e 25 g de ácido fosfórico 85 %, mantido a 190 °C +/- 2 °C. Após 5 minutos de agitação o polímero fundido na forma pastosa por ter menor densidade é flotado para superfície do líquido e transferido mecanicamente para a extrusora.

[044] A massa fundida foi extrusada a 195 °C a 30 lb/hora através de fieira de 120 µm / 1.000 furos. Os filamentos obtidos foram condicionados a 120 °C por 5 minutos e a seguir resfriados a temperatura ambiente e apresentaram coloração clara e brilhante com 32 dtex.

[045] A FIG. 3 representa os filamentos de 32 dtex obtidos conforme o Exemplo 1 aqui descrito.

### **EXEMPLO 2**

[046] Aproximadamente 100,0 g de PAN copolimerizado com 10 % de estireno foi adicionado em 1.000 g de uma mistura contendo 487,5 g de monoetilenoglicol (MEG), 487,5 g de dietilenoglicol (DEG), e 25 g de ácido fosfórico 85 %, mantido a 200 °C +/- 2 °C. Após 10 minutos de agitação o polímero fundido na forma pastosa por ter menor densidade é flotado para superfície e transferido mecanicamente para a extrusora.

[047] A massa fundida foi extrusada a 205 °C a 30 lb/hora através de fieira de 220 µm / 400 furos. Os filamentos obtidos foram condicionados a 120 °C por 5 minutos e a seguir resfriados a temperatura ambiente e apresentaram coloração clara e brilhante com 450 dtex.

[048] A FIG. 4 destaca os filamentos de 450 dtex obtidos conforme Exemplo 2 aqui descrito.

### **EXEMPLO 3**

[049] Aproximadamente 100,0 g de PAN copolimerizado com 20 % de metacrilato de metila foi adicionado em 1.000 g de uma mistura contendo 480 g de monoetilenoglicol (MEG), 480 g de dietilenoglicol (DEG) e 40 g de ácido fosfórico 85 %, mantido a 195 °C +/- 2 °C. Após 10 minutos de agitação o polímero fundido na forma pastosa por ter menor densidade é

flotado para superfície do líquido e transferido mecanicamente para a extrusora.

[050] A massa fundida foi extrusada a 197 °C a 30 lb/hora através de fieira de 120 µm / 1.000 furos. Os filamentos obtidos foram condicionados a 120 °C por 5 minutos e a seguir resfriados a temperatura ambiente e apresentaram coloração clara e brilhante com 25 dtex.

#### **EXEMPLO 4**

[051] Aproximadamente 100,0 g de PAN copolimerizado com 6% de acetato de vinila foi adicionado em 1.000g de uma mistura contendo 487,5 g de monoetilenoglicol (MEG), 487,5 g de glicerina e 25 g de ácido fosfórico 85 %, mantido a 190 °C +/- 2 °C. Após 5 minutos de agitação o polímero fundido na forma pastosa por ter menor densidade é flotado para superfície do líquido e transferido mecanicamente para a extrusora.

[052] A massa fundida foi extrusada a 195 °C a 30 lb/hora através de fieira de 120 µm / 1.000 furos. Os filamentos obtidos foram condicionados a 120 °C por 5 minutos e a seguir resfriados a temperatura ambiente e apresentaram coloração clara e brilhante com 40 dtex.

#### **EXEMPLO 5**

[053] Aproximadamente 100,0 g de PAN copolimerizado com 6% de acetato de vinila foi adicionado em 1.000 g de uma mistura contendo 495,0 g de monoetilenoglicol (MEG), 495,0 g de glicerina e 10 g de ácido fosfórico 98 %, mantido a 190 °C +/- 2 °C. Após 5 minutos de agitação o polímero fundido na forma pastosa por ter menor densidade é flotado para superfície do líquido e transferido mecanicamente para a extrusora.

[054] A massa fundida foi extrusada a 195 °C a 30 lb/hora através de fieira de 120 µm / 1.000 furos. Os filamentos obtidos foram condicionados a 120 °C por 5 minutos e a seguir resfriados a temperatura ambiente e apresentaram coloração clara e brilhante com 35 dtex.

#### **EXEMPLO 6**

[055] Aproximadamente 100,0 g de PAN copolimerizado com 6 % de acetato de vinila foi adicionado em 1.000 g de uma mistura contendo 975 g de monoetilenoglicol (MEG) e 25 g de ácido fosfórico 85 %, mantido a 190 °C +/- 2 °C. Após 5 minutos de agitação o polímero fundido na forma pastosa por ter menor densidade é flotado para superfície do líquido, onde pode ser retirado e transferido para a extrusora.

[056] A massa fundida foi extrusada a 195 °C a 50 lb/hora através de fieira com um furo de 8 mm de diâmetro. O tarugo obtido apresentou coloração amarelo-claro com densidade de 1,07 g/cm<sup>2</sup> e dureza superficial (Rockwell M) 82.

[057] A FIG. 5 demonstra o tarugo de PAN 8 mm de diâmetro obtido conforme Exemplo 6, aqui descrito.

[058] Ainda que a descrição acima contenha muitas especificidades, variações operacionais e construtivas, estas não devem ser interpretadas como uma limitação do escopo da invenção, mas como uma mera ilustração de algumas das representações preferidas apresentadas desta invenção. Assim o escopo da invenção deve ser determinado pelas reivindicações anexas e seus equivalentes legais.

### **REIVINDICAÇÕES**

1. Processo de fusão de polímeros acrílicos e modacrílicos compreendendo:

- aquecer até temperatura de fusão do polímero;
- obter uma massa de polímero fundido;
- sujeitar a massa de polímero fundido obtida a um processo de extrusão; e
- obter a forma desejada do polímero.

**caracterizado** pelo fato de compreender inicialmente a seguinte etapa:

- preparar o meio de fusão e transferência térmica contendo um líquido não solvente de alta polaridade, preferencialmente glicóis e suas misturas, e estabilizantes impeditivos ou retardantes da ciclização do polímero fundido.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato da utilização de meios não-solventes e polares, estabilizados com ácidos de alto ponto de ebulição e que pode ser empregado na fabricação de fibras têxteis e não têxteis e objetos conformados por processo de extrusão.

3. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 e 2, **caracterizado** pelo fato de utilizar como meio de fusão dos polímeros acrílicos e modacrílicos substâncias de alta polaridade como glicóis e suas misturas.

4. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato dos glicóis serem selecionados dentre os álcoois contendo duas ou mais hidroxilas por molécula e entre eles podemos destacar os mais comuns, como o etilenoglicol, o dietilenoglicol, trietilenoglicol, propilenoglicol, butilenoglicol e o glicerol.

5. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato das substâncias diversas e suas misturas que adicionadas aos glicóis impedirem ou retardarem a ciclização do polímero fundido, como por exemplo, ácidos inorgânicos e orgânicos de alto ponto de ebulição, como ácido fosfórico, ácido sulfúrico e o ácido oxálico.

6. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de se aplicar a polímeros contendo no mínimo 35 % de unidades derivadas de acrilonitrila copolimerizada com um ou mais comonômeros, representado pela unidade acrílica, tal como:

7. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pelo fato de ter consumo baixo de solventes.

8. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado** pelo fato de se obterem formas diversas para o polímero fundido.

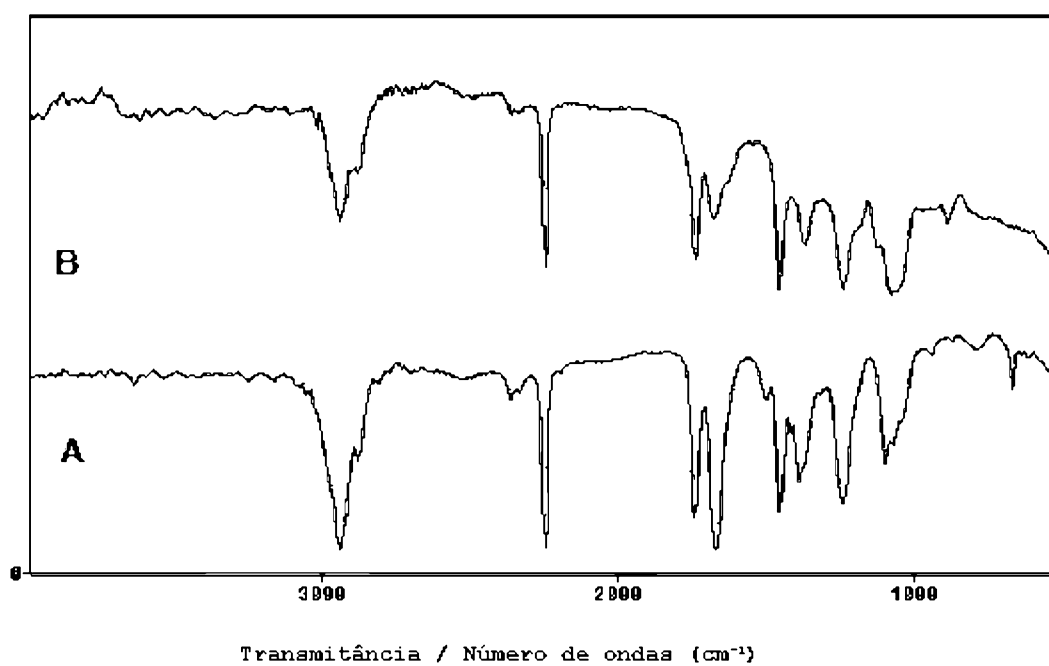


FIG. 1

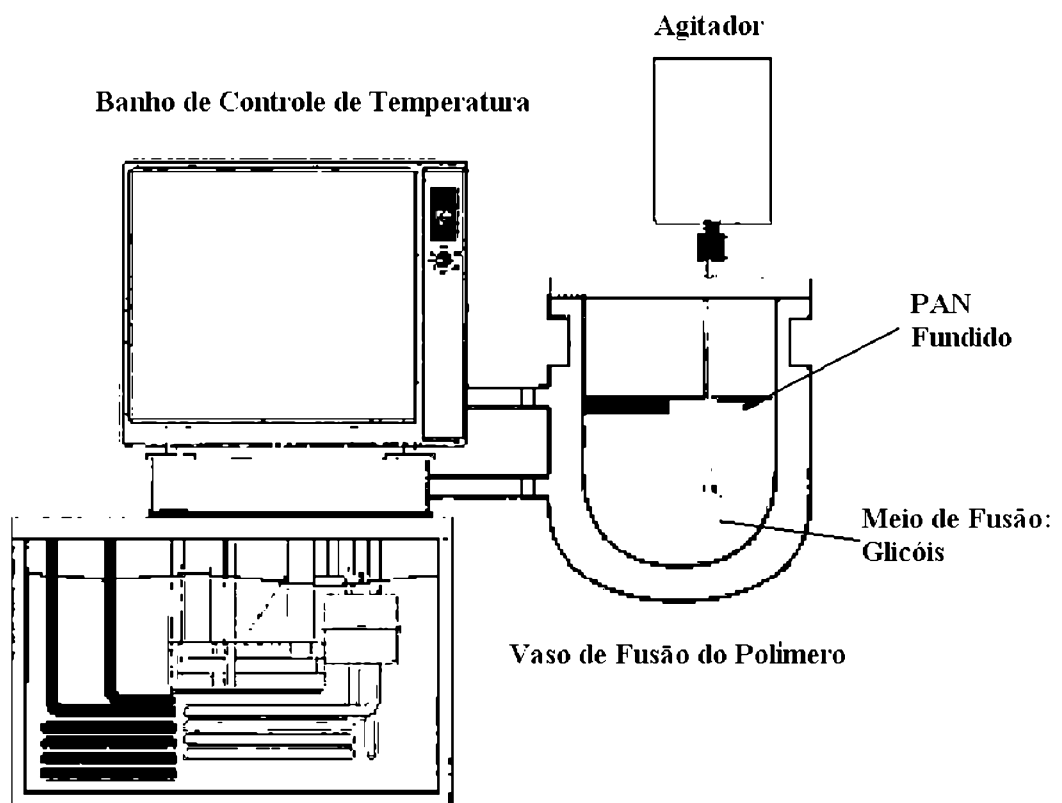
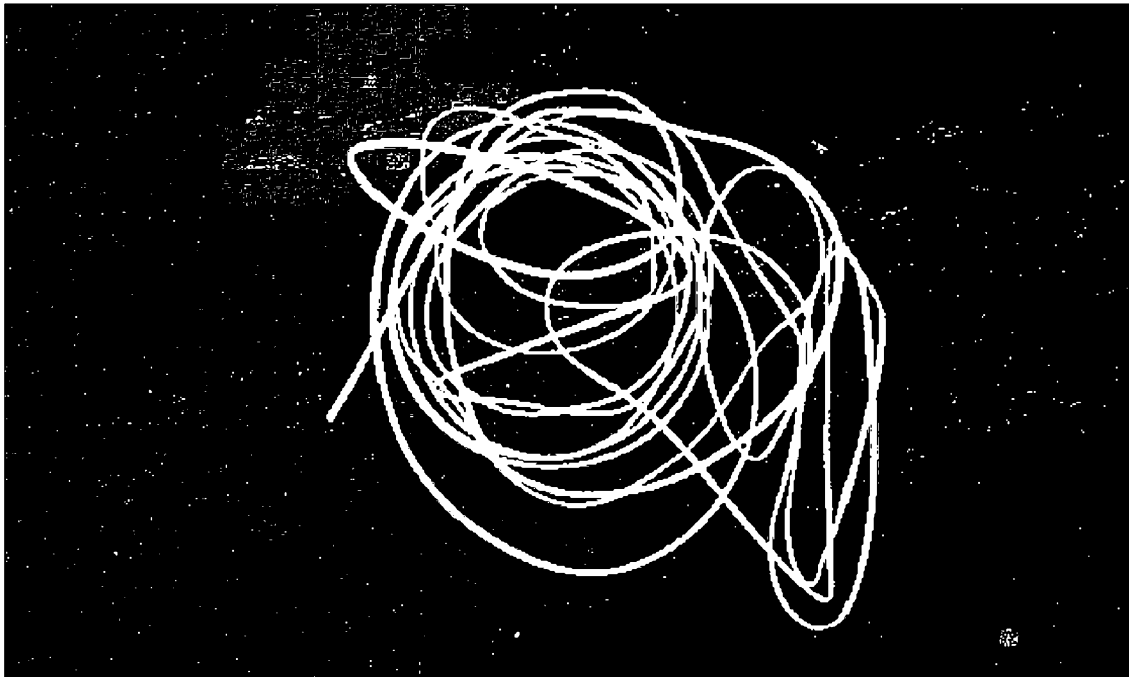


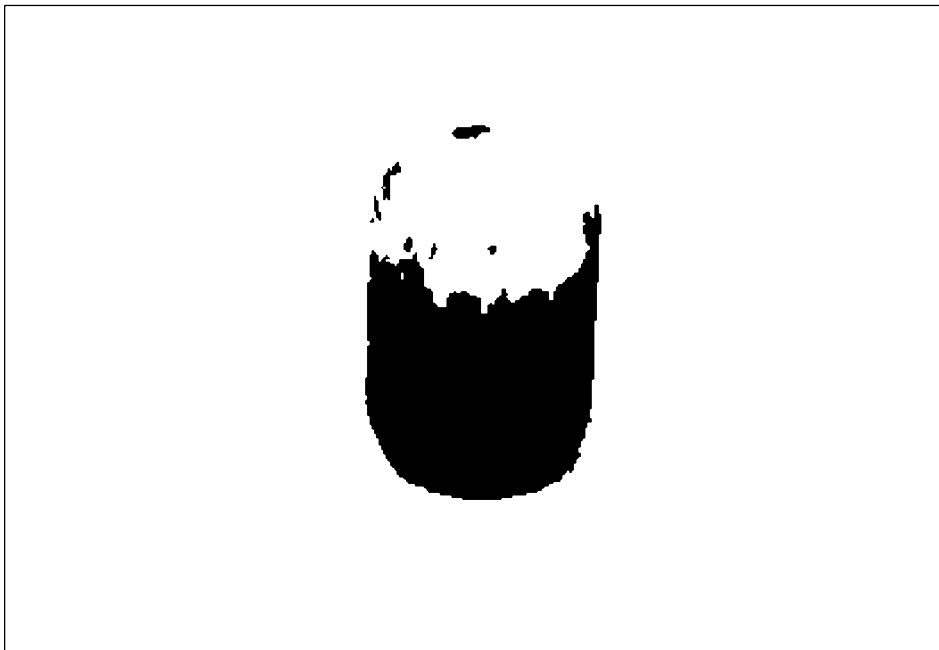
FIG. 2



**FIG. 3**



**FIG. 4**



**FIG. 5**

**RESUMO****PROCESSO DE FUSÃO DE POLÍMEROS ACRÍLICOS E MODACRÍLICOS**

O processo de fusão de polímeros derivados da acrilonitrila, homo ou copolimerizada com diferentes tipos de monômeros é realizado em um meio não solvente destes polímeros, caracterizado principalmente por alta polaridade e alto ponto de ebulição, como os glicóis e suas misturas. Os glicóis impedem ou retardam a ciclização do nitrogênio nitrílico dos polímeros fazendo com que a fusão ocorra. Após a fusão o polímero é transferido para uma extrusora e pode ser conformado em filamentos e qualquer outro tipo de objeto desejado, tais como tubos, tarugos e placas.