

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

**(21) PI 0713241-7 A2**



**(22) Data de Depósito: 27/06/2007**  
**(43) Data da Publicação: 17/04/2012**  
**(RPI 2154)**

**(51) Int.CI.:**  
D01F 6/94

- (54) Título:** FIBRA COMPÓSITA E ARTIGO
- (30) Prioridade Unionista:** 13/07/2006 US 11/486,243
- (73) Titular(es):** E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
- (72) Inventor(es):** JON DAVID HARTZLER, KIU-SEUNG LEE
- (74) Procurador(es):** ANA PAULA SANTOS CELIDONIO
- (86) Pedido Internacional:** PCT US2007014973 de 27/06/2007
- (87) Publicação Internacional:** WO 2008/008185 de 17/01/2008

**(57) Resumo:** FIBRA COMPÓSITA E ARTIGO. A presente invenção se refere à preparação de uma fibra compósita de polioxadiazol e um polímero de cadeia flexível que não é o polímero de polioxadiazol, e aos artigos produzidos a partir da mesma.



## “FIBRA COMPÓSITA E ARTIGO”

### CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere à preparação de uma fibra compósita de polioxadiazol e aos artigos produzidos a partir da mesma.

5 ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Está presente uma necessidade por uma fibra compósita que compreende o polioxadiazol que exibe uma capacidade de tingimento e uma melhor estabilidade ao UV.

### DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

10 A presente invenção está direcionada a uma fibra compósita que compreende um polímero de polioxadiazol e um polímero de não polioxadiazol de cadeia flexível.

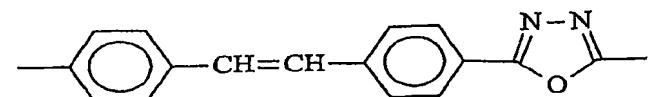
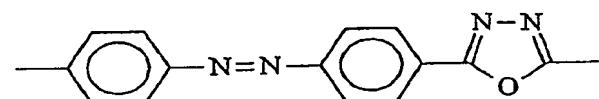
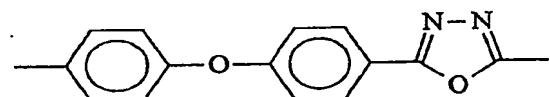
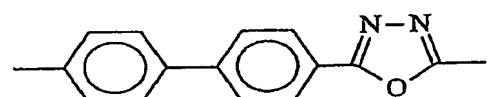
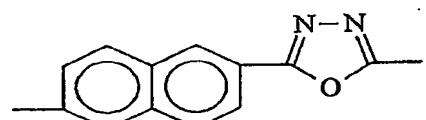
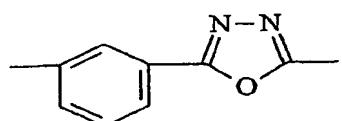
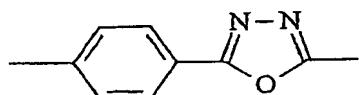
### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

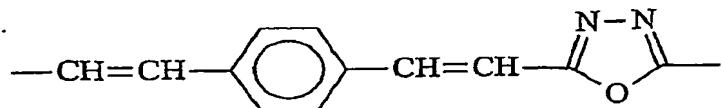
15 A presente invenção se refere à fibras compósitas de um polioxadiazol e um polímero de cadeia flexível e à preparação das mesmas.

Para os propósitos no presente, o termo “fibra” é utilizado no presente de maneira intercambiável com “filamento”, e significa um corpo relativamente flexível e macroscopicamente homogêneo possuindo uma proporção elevada do comprimento em relação à largura através de sua área 20 da seção transversal perpendicular ao seu comprimento. A seção transversal da fibra pode ser de qualquer formato, mas é freqüentemente um pouco circular. A fibra fiada sobre uma bobina em uma embalagem é referida como uma fibra contínua. A fibra pode ser cortada em comprimentos curtos denominados fibras descontínuas. A fibra pode ser cortada em comprimentos 25 ainda menores denominados flocos. Os fios multifilamentares podem ser combinados para formar cordas. O fio pode ser entrelaçado e/ou torcido.

O termo fiar, conforme utilizado no presente, se refere à extrusão de uma solução polimérica através de uma fieira.

O polioxadiazol útil na presente invenção inclui qualquer polímero de polioxadiazol que possui propriedades apropriadas para permitir que seja fiada uma solução em uma fibra a partir de um solvente, em que o segundo polímero pode ser fiado de maneira similar em uma fibra e possa ser utilizado para produzir fibras compósitas da presente invenção. De preferência, os polímeros de polioxadiazol são os polímeros ou copolímeros de 1,3,4-polioxadiazol. De maior preferência, os polímeros de polioxadiazol incluindo os copolímeros incluem, mas não estão limitados a, polioxadiazóis que compreendem as unidades de repetição:





Os processos para a produção de polímeros de polioxadiazóis são bem conhecidos no estado da técnica. Os exemplos destes processos para a produção dos polímeros de polioxadiazol (POD) podem ser encontrados em *Journal of Polymer Science: Part A*, 3, 45 – 54 (1965),

5 *Journal of Polymer Science: Part A-1*, 6, 3357 – 3370, (1968), *Advanced Materials*, 9(8), 601 – 613; (1997) e pedido de patente US 11/415026. É preferível possuir um polímero de polioxadiazol de elevada viscosidade inerente, tais como aqueles produzidos pelo método descrito no pedido de patente US 11/415026.

10 O segundo polímero pode ser qualquer polímero selecionado a partir dos polímeros de cadeia flexível conhecida, que incluem os copolímeros, mas os polímeros preferidos são aqueles que formam soluções isotrópicas em ácidos inorgânicos, incluindo o ácido clorossulfônico e um ácido fluorossulfônico, particularmente o ácido 15 sulfúrico. Um polímero altamente preferido para a utilização na solução isotrópica é o polivinilpirrolidiona (PVP). Os exemplos dos polímeros apropriados incluem as poliamidas alifáticas (por exemplo, 6-náilon, 6,6-náilon e 6,12-náilon), polianilina, poliéster cetona cetona (PEKK), poliamidas aromáticas (MPD-I, MPD-I/T) e copolímeros de PVP, tais como PVP/VA 20 (acetato de vinila).

Os polímeros de polioxadiazol e os polímeros de cadeia flexível podem ser combinados em qualquer proporção que permita que a solução seja fiada em uma fibra. Tipicamente, qualquer proporção de polímero de polioxadiazol com relação ao polímero de cadeia flexível pode 25 ser fiada em uma fibra. Um técnico no assunto irá utilizar tipicamente as

regras de misturas para determinar a proporção de polímeros que irão produzir uma fibra com propriedades desejáveis. Tipicamente, cada polímero estará presente em peso na quantidade de pelo menos 2%, de modo a produzir uma mudança mensurável nas propriedades da fibra 5 compósita resultante.

As fibras compósitas da presente invenção podem ser fiadas pelo processo de combinar continuamente uma solução polimérica isotrópica de um polímero de polioxadiazol e uma solução isotrópica de um segundo polímero para formar uma solução polimérica combinada; 10 passando a solução do polímero combinado através de pelo menos um misturador estático para formar um lubrificante de fiação; e extrusar o lubrificante de fiação através de uma fieira para formar uma fibra compósita. Adicionalmente, o processo pode ainda incluir passar a fibra compósita através de uma abertura; colocar em contato a fibra lubrificada 15 com uma solução resfriada para formar uma fibra compósita coagulada; colocar a fibra compósita coagulada em contato com uma solução de lavagem; colocar a fibra compósita lavada em contato com uma solução de neutralização para formar uma fibra compósita lavada e neutralizada; secar a fibra compósita lavada e neutralizada; e bobinar a 20 fibra compósita seca. A fibra compósita seca pode ser bobinada sobre uma bobina em um dispositivo de enrolamento. Os processos de extrusão apropriados para a utilização na fabricação de fibras compósitas dentro do escopo da presente invenção são descritos nas patentes US 4.340.559, US 4.298.565 e US 4.965.033.

25 As fibras compósitas de polioxadiazol exibem melhor capacidade de tingimento sobre as fibras de polímeros de polioxadiazol exclusivas. As fibras compósitas podem ser tingidas pela solução utilizando ambos os corantes básico ou ácido. Os corantes básicos (ou corantes

catiônicos) são utilizados para verificar a capacidade de tingimento das fibras compósitas. Os corantes catiônicos, tais como Basacryl Red GL(Basic Red 29 by Color Index) são freqüentemente utilizados para este propósito por causa da intensidade da cor que eles geram. Os corantes 5 são geralmente solúveis na maioria dos solventes orgânicos e no meio aquoso, mas a capacidade de tingimento foi testada no meio aquoso. Uma pequena acidez (pH de 4 a 6) é requerida para obter o nível de tingimento com os corantes básicos.

Sem estar restrito à qualquer teoria, acredita-se que a melhor 10 capacidade de tingimento da fibra compósita é devido a um canal difuso criado pela mobilidade da cadeia do polímero de cadeia flexível.

A estabilidade UV das fibras compósitas de polioxadiazol é tipicamente melhor com relação às fibras de polioxadiazol exclusivas. As fibras de polioxadiazol exclusivas, quando expostas a uma lâmpada de 15 xenônio por 20 horas não exibem, tipicamente, a tenacidade mensurável. As fibras compósitas de polioxadiazol, que possuem pelo menos 2% em peso do segundo polímero, quando expostas à radiação UV utilizando uma lâmpada de xenônio por 20 horas, podem reter uma tenacidade mensurável. De preferência, as fibras compósitas de polioxadiazol contêm 20 uma quantidade suficiente do segundo polímero para reter mais de 20% de sua tenacidade após 20 horas de exposição à lâmpada de xenônio. De maior preferência, as fibras compósitas de polioxadiazol contêm uma quantidade suficiente do segundo polímero para reter mais de 35% de sua tenacidade após 20 horas de exposição à lâmpada de xenônio. De maior 25 preferência, ainda, as fibras compósitas de polioxadiazol contêm uma quantidade suficiente do segundo polímero para reter mais de 50% de sua tenacidade após 20 horas de exposição à lâmpada de xenônio.

Cada solução polimérica e/ou a corrente combinada pode conter

aditivos, tais como antioxidantes, lubrificantes, agentes de filtro ultra-violeta, corantes e similares, que são comumente incorporados.

Todas as porcentagens são em peso, salvo indicações em contrário.

5

### EXEMPLOS

#### EXEMPLO 1

Um copolímero de polioxadiazol foi preparado pela mistura de 86,885 gramas (0,668 mol) de sulfato de hidrazina sólido, 88,74 gramas (0,534 mol) de ácido tereftálico sólido e 22,18 gramas (0,133 mol) de ácido isoftálico sólido, em que foram misturados e combinados juntos em um misturador por 30 minutos. Foi adicionado a esta mistura combinada de sólidos uma primeira adição de 30% de oleum, 534 gramas de oleum (2,001 mols de  $\text{SO}_3$ ) a 25° C.

A mistura foi agitada mecanicamente a 25° C por 15 minutos para dissolver os sólidos e formar uma solução. A solução foi então aquecida a 120° C com agitação mecânica até ser observado um torque constante (viscosidade constante) no misturador (60 minutos).

A esta solução, foi adicionada uma segunda adição de 30% de oleum, 611 gramas de oleum (2,29 mols de  $\text{SO}_3$ ) a 130° C. A temperatura foi mantida a 130° C por 2 horas até a viscosidade da solução atingir o platô. A solução foi então resfriada à temperatura ambiente.

Uma pequena amostra foi removida da solução resfriada e adicionada à água a 0° C para precipitar o polímero. O polímero foi lavado com água até um pH neutro ser atingido. O polímero foi seco sob vácuo e uma viscosidade inerente de 2,60. A solução foi diluída a 5% de sólido pela adição de 581 gramas de ácido sulfúrico concentrado.

Ao restante da solução polimérica preparada acima, 5,06 gramas de pó de polivinilpirrolidona K-90 com um peso molecular ponderal médio de cerca de 90.000 foi adicionado à temperatura ambiente e agitado até todo

sólido adicionado ter sido dissolvido. A solução mostrou alguma opalescência de cisalhamento e aparência sedosa. Esta solução foi fiada em fibra por fiação com abertura no banho de coagulação de solução de ácido sulfúrico a 7% à temperatura ambiente, seguido pela lavagem e neutralizado com bicarbonato de sódio. A fibra resultante foi seca durante a noite em um forno de 120° C. A capacidade de tingimento da fibra foi testada com solução de Basacryl Red GL (um corante básico) em ácido pH = 4 a 5. A fibra foi tingida intensamente, enquanto que a fibra preparada sem PVP adicionado não foi tingida.

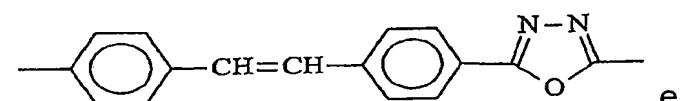
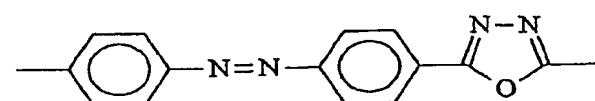
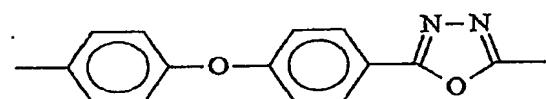
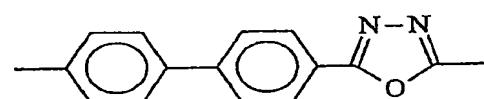
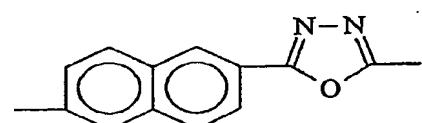
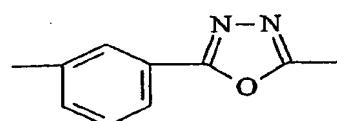
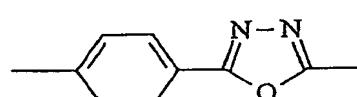
#### EXEMPLO 2

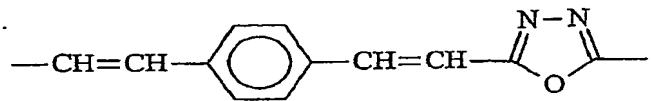
10 A amostra da fibra foi preparada do mesmo modo, exceto que o PVP (K-30 com um peso molecular ponderal médio de cerca de 60.000) de baixo peso molecular ao invés do K-90, também foi tingido intensamente com Basacryl Red GL (um corante básico).

**REIVINDICAÇÕES**

1. FIBRA COMPÓSITA, que compreende  
 - pelo menos um polímero de polioxadiazol; e  
 - pelo menos um polímero de cadeia flexível, em que o polímero  
 5 de cadeia flexível não é um polímero de polioxadiazol.

2. FIBRA COMPÓSITA, de acordo com a reivindicação 1, em que:  
 - o polímero de polioxadiazol compreende uma unidade repetida  
 selecionada a partir da lista que consiste em:

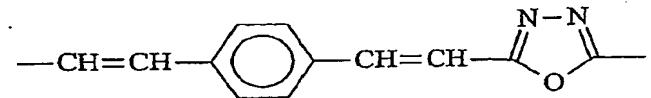
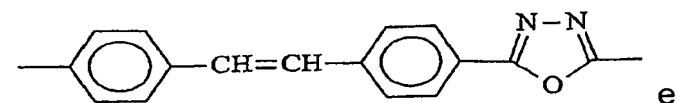
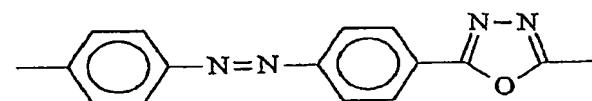
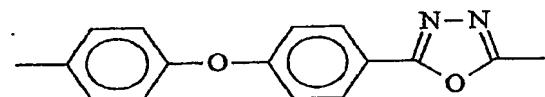
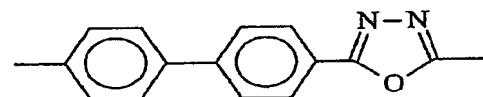
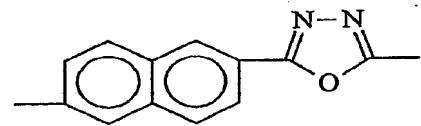
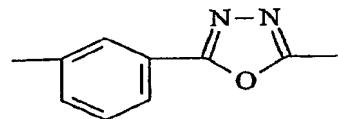
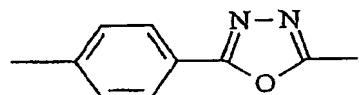




3. FIBRA COMPÓSITA, de acordo com a reivindicação 2, em

que:

- o polímero de polioxadiazol compreende pelo menos duas unidades repetidas selecionadas a partir da lista que consiste em:



4. FIBRA COMPÓSITA, de acordo com a reivindicação 1, em que:

- o polímero de cadeia flexível é selecionado a partir da lista que consiste em 6-náilon, 6,6-náilon e 6,12-náilon, polianilina, poliéster cetona 5 cetona (PEKK), poliamidas aromáticas, polivinilpirrolidionas (PVP) e copolímeros de polivinilpirrolidionas (PVP).

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

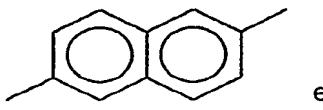
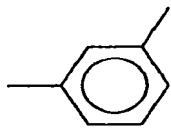
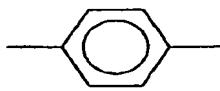
- o polímero de cadeia flexível é a polivinilpirrolidiona ou um 10 copolímero da polivinilpirrolidiona.

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

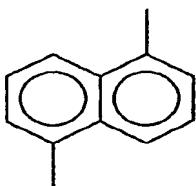
- o polímero de polioxadiazol é um copolímero.

7. FIBRA COMPÓSITA, de acordo com a reivindicação 6, em 15 que:

- o copolímero de polioxadiazol compreende pelo menos dois sistemas de anel aromático, selecionados a partir da lista que consiste em:



e



8. FIBRA COMPÓSITA, de acordo com a reivindicação 1, em

que:

- a fibra compósita retém pelo menos 15% de sua tenacidade  
após a exposição à lâmpada de xenônio por 20 horas.

5 9. FIBRA COMPÓSITA, de acordo com a reivindicação 1, em

que:

- a fibra compósita é capaz de ser tingida.

10 10. FIBRA COMPÓSITA, de acordo com a reivindicação 1, em

que:

- o polímero de cadeia flexível está presente em uma quantidade  
entre cerca de 2 e 98% em peso.

11. FIBRA COMPÓSITA, de acordo com a reivindicação 10,

em que:

- o polímero de cadeia flexível está presente em uma quantidade

15 entre cerca de 5 e 98% em peso.

12. FIBRA COMPÓSITA, de acordo com a reivindicação 10,

em que:

- a fibra compósita retém pelo menos 15% de sua tenacidade

após a exposição à lâmpada de xenônio por 20 horas.

20 13. FIBRA COMPÓSITA, de acordo com a reivindicação 10,

em que:

- a fibra compósita retém pelo menos 35% de sua tenacidade

após a exposição à lâmpada de xenônio por 20 horas.

14. ARTIGO, contendo a fibra compósita, conforme descrita na

25 reivindicação 1.

RESUMO**"FIBRA COMPÓSITA E ARTIGO"**

A presente invenção se refere à preparação de uma fibra compósita de polioxadiazol e um polímero de cadeia flexível que não é o polímero de polioxadiazol, e aos artigos produzidos a partir da mesma.

5