REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA, COMÉRCIO E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 102019017050-6

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 102019017050-6

(22) Data do Depósito: 15/08/2019

(43) Data da Publicação Nacional: 23/02/2021

(51) Classificação Internacional: C08F 2/02; C08F 22/16; C08K 3/30; C08L 67/02; C08L 77/12.

(54) Título: OBTENÇÃO DE POLIÉSTERES E COPOLIÉSTERES CONTENDOSELÊNIOCOM PROPRIEDADE DE AUTOCURA E PRODUTOS

(73) Titular: UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, Instituição de Ensino e Pesquisa. CGC/CPF: 92969856000198. Endereço: AV. PAULO GAMA Nº 110, 6º ANDAR, CENTRO, PORTO ALEGRE, RS, BRASIL, PORTO ALEGRE, RS, BRASIL(BR), 90040-060, Brasileira

(72) Inventor: TALES DA SILVA DAITX; CAROLINE GROSS JACOBY; PAULO HENRIQUE SCHNEIDER; RAQUEL SANTOS MAULER.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 15/08/2019, observadas as condições legais

Expedida em: 10/09/2024

Assinado digitalmente por:
Alexandre Dantas Rodrigues
Diretor de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

OBTENÇÃO DE POLIÉSTERES E COPOLIÉSTERES CONTENDO SELÊNIO COM PROPRIEDADE DE AUTOCURA E PRODUTOS

Campo de aplicação

[01] A presente invenção descreve a obtenção de poliésteres e copoliésteres contendo ligações selênio-selênio que apresentam propriedade de autocura através do processo de polimerização em etapas. A metodologia utiliza ácidos carboxílicos, aminas ou álcoois contendo grupos disselenetos em sua estrutura como monômeros em reações de policondensação, em estado fundido ou em solução. A partir da variação dos monômeros utilizados e da proporção entre eles é possível alterar as propriedades do material, obtendo-se desde produtos bastante flexíveis até polímeros com alta rigidez. Os polímeros obtidos através deste processo apresentam propriedade de autocura, tendo a estrutura regenerada através da aplicação de aquecimento brando ou luz visível.

Antecedentes da Invenção

[02] Materiais poliméricos, quando expostos ao ambiente durante longos tempos, estão suscetíveis a fraturas, que podem levar a falhas mecânicas e à inutilização do material. Dessa forma, o desenvolvimento de materiais que tenham a habilidade de se autorreparar (polímeros com autocura) se torna bastante interessante. Diversas estratégias já foram aplicadas para este fim, como o encapsulamento de monômeros ou de agentes de cura, que seriam liberados no momento da fratura, porém o processo é irreversível e a área só pode ser curada uma vez. O mesmo ocorre em outra técnica bastante utilizada, que é a formação de novas ligações covalentes irreversíveis na área danificada.

[03] Uma das abordagens atuais mais promissoras é o uso de ligações dinâmicas na estrutura polimérica, de forma que, com baixo fornecimento de energia, cadeias poliméricas de diferentes lados da fratura possam se reconectar, restaurando as propriedades originais do material. Assim, seria possível o desenvolvimento de polímeros com maiores tempos de vida, visto que as fraturas poderiam ser continuamente regeneradas.

[04] Esta estratégia de ligações dinâmicas para autocura de polímeros pode se utilizar tanto de ligações covalentes quanto de interações moleculares, como ligações de hidrogênio, porém, quando ligações covalentes são usadas, a eficiência da restauração se mostra muito superior devido à maior força das novas conexões. Os sistemas químicos mais utilizados neste tipo de estratégia são reações de Diels-Alder, transesterificações, metátese de olefinas e reações de troca entre enxofres.

[05] Dentre esses, os polímeros contendo enxofre vêm chamando atenção, visto que a ligação enxofre-enxofre pode ser rompida através da exposição à radiação em comprimentos de onda não muito baixos, dependendo da estrutura química a qual o enxofre está ligado. A grande maioria dos trabalhos se concentram na inserção de um ou mais dissulfetos em poliuretanas, como é o caso de CN 105482065 / *Self-healing polyurethane resin containing disulfide bond and preparation method thereof* (Dajun et al.), WO2015/127981 / *Self-healing elastomer and process for its preparation* (Ibon et al.) e CN 105885002 / *Preparation method of waterborne polyurethane capable of selfreparing* (Dajun et al.).

[06] Uma alternativa que pode se mostrar ainda mais interessante é o uso de ligações selênio-selênio, que podem ser rompidas e restauradas com energias ainda mais baixas, tornando o processo mais viável e econômico. Os primeiros a demonstrar as ligações dinâmicas selênio-selênio em polímeros foram Xu et al., Selenium-containing polymers: promising biomaterials for controlled release and enzyme mimics, Acc. Chem. Res., 2013, 467, 1647-1658, em sistemas para liberação controlada de fármacos. Alguns protocolos para a síntese de polímeros contendo selênio foram desenvolvidos, porém na maioria deles o disseleneto é usado apenas como conector entre diferentes cadeias e não como parte da unidade estrutural polimérica. É o caso de Zhu et al., Aromatic diselenide crosslinkers to enhance the reprocessability and self-healing of polyurethane thermosets, Polym. Chem., 2017, 8, 3641-3646, em que as moléculas contendo selênio são utilizadas como agentes de reticulação em poliuretana, e das patentes CN108484868 / Polyurethane-based self-healing material and preparation method thereof (Jian et al.) e CN107915826 /

Preparation method of self-repair type shape memory polyurethane containing diselenide bond (Yong et al.). A patente CN10649738 / Method for preparing visible light self-repairing waterborne polyurethane coating material with double selenium bonds on main chain (Yong et al.) traz as ligações selênio-selênio na cadeia principal da poliuretana, utilizando dihidroxietildisseleneto como monômero. Já a patente US3758301 / Electrophotographic uses of selenium containing polymers (Gunther) apresenta polímeros que contêm grupos seleneto e disseleneto ligados por cadeias alifáticas ou aromáticas. Há ainda alguns exemplos de polímeros contendo selênio para outras aplicações, como é o caso de US4063008 A / Selenium-containing polymers and process for producing same (Kato et al.) e CN109553778 / Electrically conductive films formed from dispersions comprising polythiophenes and ether containing polymers (Benzhong et al.).

[07] Poliésteres contendo disselenetos foram ainda menos explorados. Em Xu et al., Dynamic diselenide bonds: exchange reaction induced by visible light without catalysis, Angew. Chem. Int. Ed., 2014, 53, 1-6, cadeias de poliestireno contendo apenas um disseleneto foram preparadas, e estudos de GPC mostraram que um polímero contendo disseleneto é capaz de realizar a mesma troca entre cadeias já explorada nos dissulfetos. Apenas Pan et al., Dynamic diselenide-containing polyesters from alcoholysis/oxidation of γ-butyroselenolactone, Polym. Chem., 2018, 9, 4044-4051, mostraram um poliéster contendo disseleneto na unidade estrutural do polímero. Porém o processo se dá via abertura de anel de selenolactonas, limitando as estruturas que podem ser obtidas à compostos alifáticos, com quantidade de carbonos bastante específica. Apesar do alto potencial apresentado pela estrutura de poliamidas contendo disselenetos, processos de obtenção das mesmas ainda não foram explorados.

Sumário da Invenção

[08] A presente invenção diz respeito a obtenção de poliésteres e copoliésteres contendo selênio com propriedade de autocura, em que disselenetos são utilizados como monômeros em reações de polimerização em

etapas, ou policondensação. Duas diferentes alternativas de reações são apresentadas, uma em que o disseleneto possui grupos ácidos carboxílicos em sua estrutura e são reagidos com álcoois, e outra em que a ligação selênio-selênio faz parte da estrutura de um álcool, que então é reagida com diferentes ácidos carboxílicos. Através desse processo, podem ser obtidos poliésteres e poliamidas com diferentes características estruturais, visto que os monômeros contendo selênio são facilmente sintetizados a partir de reagentes de simples obtenção, como haletos. Dessa forma, este método se mostra mais abrangente do que as técnicas já existentes, pois polímeros de cadeia alifática e aromática de diferentes tamanhos podem ser preparados.

[09] A invenção também está relacionada a metodologia de preparo destes polímeros, que é mais simples e não foi explorada até então. O processo de polimerização em etapas, ou policondensação, permite que estes polímeros possam ser obtidos de maneira simples e com características moduláveis, e apresentam propriedade de autocura através de aplicação de aquecimento brando ou luz visível. O fato de a ligação selênio-selênio ter menor força quando comparada à ligação enxofre-enxofre faz com que menores energias precisem ser aplicadas para que haja o rearranjo, e consequentemente, a autocura, mostrando que o selênio é uma alternativa mais segura e econômica para a produção deste tipo de material inteligente.

Breve descrição das Figuras

[010] A figura 1 mostra, por imagens de microscopia óptica, a regeneração de corte realizado em um poliéster contendo selênio através da aplicação de energia térmica (80 ºC), sendo a) amostra logo após o corte; b) amostra submetida a aquecimento por 48 h e c) amostra submetida a aquecimento por 30 dias.

[011] A figura 2 mostra, por imagens de microscopia óptica, a regeneração de corte realizado em um poliéster contendo selênio através da aplicação de energia luminosa (luz branca, 14 W), sendo a) amostra logo após o corte; b) amostra submetida a radiação por 2 h e c) amostra submetida a radiação por 4 h.

Descrição detalhada da Tecnologia

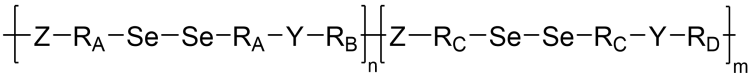
[012] O termo "polímero" refere-se a qualquer composto que possua em sua estrutura a repetição de unidades estruturais (monômeros).

[013] A expressão "funcionalidade igual ou maior a 2", quando referida a ácidos carboxílicos, cloretos ácidos, aminas ou álcoois, significa que o composto possui em sua estrutura pelo menos dois grupos funcionais, sendo eles ácido carboxílico, cloreto ácido, amino ou álcool.

[014] O termo (C_1-C_{20})alquil se refere a cadeias lineares ou ramificadas, fechadas (cíclicas) ou abertas, que possuam de 1 a 20 carbonos.

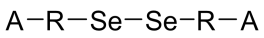
[015] O termo (C_3-C_{14})aril se refere a ciclos aromáticos (fundidos ou não) que possuam de 3 a 14 carbonos, podendo também conter heteroátomos em sua estrutura.

[016] A presente invenção descreve um processo para obtenção de polímeros contendo selênio com propriedade de autocura de fórmula (I)



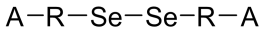
(I)

em que R_A, R_B, R_C e R_D são independentemente selecionados do grupo consistindo de: (C_1-C_{20})alquil ou (C_3-C_{14})aril; Z e Y são independentemente selecionados de um grupo consistindo de: -COO-, -OOC-; obtidos através da reação entre um ou mais ácidos carboxílicos, de funcionalidade igual ou maior a dois, com um ou mais disselenetos de fórmula (II)



(II)

em que R é independentemente selecionado do grupo consistindo de: (C_1-C_{20})alquil ou (C_3-C_{14})aril; A é independentemente selecionado do grupo consistindo de: OH; ou, alternativamente, da reação entre um ou mais álcoois, de funcionalidade igual ou maior a dois, com um ou mais disselenetos de fórmula (III)



(III)

em que R é independentemente selecionado do grupo consistindo de: (C_1-C_{20})alquil ou (C_3-C_{14})aril; A é independentemente selecionado do grupo consistindo de: COOH.

[017] Diversos ácidos carboxílicos podem ser empregados na primeira reação descrita. Exemplos incluem, sem limitações, ácido butanodióico, ácido hexanodióico, ácido decanodióico, ácido tereftálico e ácido 2,5-furanodicarboxílico.

[018] Diversos álcoois podem ser empregados na segunda reação descrita. Exemplos incluem, sem limitações, etano-1,2-diol, propano-1,3-diol, 1,6-hexano-1,6-diol, dihidroxi-1,4-benzeno.

[019] A reação pode ser realizada em temperaturas compreendidas entre 20 e 250 °C, preferencialmente entre 120 e 180 °C. O tempo de reação pode variar de 6 a 72 h, podendo ser de 12 a 24 h.

[020] A reação pode ser realizada em solução, utilizando solventes orgânicos como tolueno, xileno ou benzeno, e pode-se utilizar algum sistema de remoção de subprodutos durante a reação. Exemplos incluem, sem limitações, destilação azeotrópica e adição de agente secante.

[021] A reação pode ser realizada sem a adição de solvente, no estado fundido, e pode-se utilizar vácuo para remoção de subprodutos após algumas horas de reação.

[022] A reação pode ser realizada através de processamento reativo, adicionando-se os reagentes, por exemplo, em extrusora do tipo monorosca ou do tipo dupla rosca, misturador intensivo ou misturador interno.

[023] A reação pode ser catalisada por compostos de Sn (II) ou Ti (IV), preferencialmente cloreto estanhoso ou tetraisopropóxido de titânio.

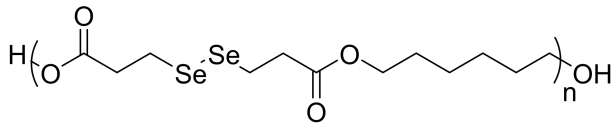
[024] Os índices n e m presentes na estrutura obtida podem variar, independentemente, de 0 a 2000, dado que m + n > 1. Dessa forma, tanto polímeros com um tipo de disseleneto quanto copolímeros com dois disselenetos como monômeros podem ser obtidos. As proporções molares entre os dois diferentes disselenetos utilizados podem variar de 1:0 a 1:100, preferencialmente entre 1:1 e 1:10.

[025] A presente invenção compreende também artigos de manufatura que levam em sua composição o polímero obtido pelo método de obtenção aqui descrito.

[026] Ao longo da descrição e das reinvindicações, a palavra "compreende" e suas variações não têm intenção de excluir demais aditivos, componentes ou etapas no processo. Para permitir uma melhor compreensão da presente invenção e demonstrar claramente os avanços técnicos obtidos, são apresentados abaixo exemplos, não limitantes, compreendendo polímeros contendo selênio com propriedade de autocura por meio do processo aqui descrito e exemplos comparativos, nos quais foram empregadas algumas condições antecipadas pelo estado da técnica. Ademais, a presente invenção abrange todas as possíveis combinações entre as situações acima descritas.

[027] Exemplos:

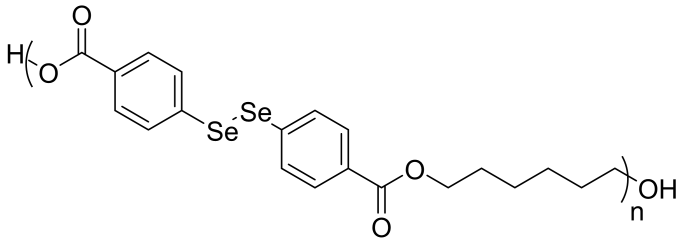
[028] Exemplo 1: Síntese do polímero (IV) por método em solução



(IV)

[029] O processo de polimerização por solução foi realizado empregando a técnica de remoção de água através da formação de um azeótropo entre água e tolueno. Em um sistema acoplado a um condensador de refluxo do tipo Dean-Stark preenchido com tolueno e sob atmosfera de argônio, foram adicionados ácido 3,3'-disselenodiildipropanóico (5 mmol), 1,6-hexanodiol (5 mmol) e $SnCl_2$ (0,2 % m/m) em 15 mL de tolueno. A solução foi agitada por 6 h a temperatura de refluxo e após o período, o condensador foi removido e o sistema selado para continuidade da reação sob as mesmas condições descritas anteriormente durante 18 h. Após, o solvente foi evaporado à metade e o polímero foi precipitado e lavado com metanol. Produto obtido com 87% de rendimento.

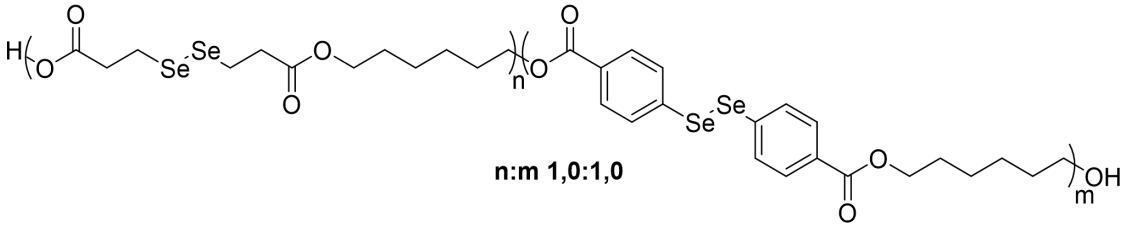
[030] Exemplo 2: Síntese do polímero (V) por método em estado fundido



(V)

[031] O processo de polimerização em massa foi realizado empregando uma diminuição de pressão para remoção de água. Em um tubo de Schlenck foram adicionados o ácido 4,4'-disselenodiilbenzóico (5 mmol) e 1,6-hexanodiol (5 mmol). Em um sistema aberto, os monômeros foram agitados por 2,5 h a 150 ºC e após esse período, foi aplicada uma diminuição gradativa de pressão até 10 mmHg durante 3,5 h. Após, $SnCl_2$ (0,2 % m/m) foi adicionado ao sistema, que ficou sob as mesmas condições descritas anteriormente por 18 h. Após, o polímero foi solubilizado, precipitado e lavado com metanol. Produto obtido com 85% de rendimento.

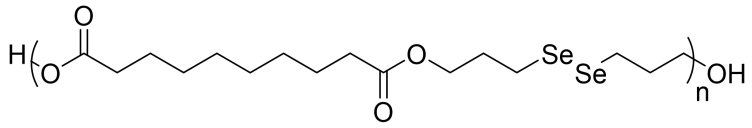
[032] Exemplo 3: Síntese do copolímero (VI) por método em estado fundido



(VI)

[033] O processo de polimerização em massa foi realizado empregando uma diminuição de pressão para remoção de água. Em um tubo de Schlenck foram adicionados o ácido 4,4'-disselenodiilbenzóico (2,5 mmol), o ácido 3,3'-disselenodiildipropanóico (2,5 mmol) e 1,6-hexanodiol (5 mmol). Em um sistema aberto, os monômeros foram agitados por 2,5 h a 150 ºC e após esse período, foi aplicada uma diminuição gradativa de pressão até 10 mmHg durante 3,5 h. Após, $SnCl_2$ (0,2 % m/m) foi adicionado ao sistema, que ficou sob as mesmas condições descritas anteriormente por 18 h. Após, o polímero foi solubilizado, precipitado e lavado com metanol. Produto obtido com 80% de rendimento.

[034] Exemplo 4: Síntese do polímero (VII) por método em estado fundido



(VII)

[035] O processo de polimerização em massa foi realizado empregando uma diminuição de pressão para remoção de água. Em um tubo de Schlenck foram adicionados o 3,3'-disselenodiilbis(propan-1-ol) (5 mmol) e ácido decanodióico (5 mmol). Em um sistema aberto, os monômeros foram agitados por 2,5 h a 150 ºC e após esse período, foi aplicada uma diminuição gradativa de pressão até 10 mmHg durante 3,5 h. Após, $SnCl_2$ (0,2 % m/m) foi adicionado ao sistema, que ficou sob as mesmas condições descritas anteriormente por 18 h. Após, o polímero foi solubilizado, precipitado e lavado com metanol. Produto obtido com 83% de rendimento.

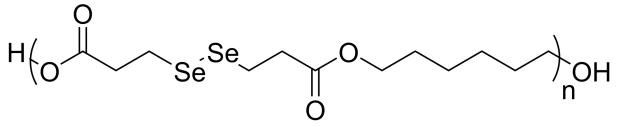
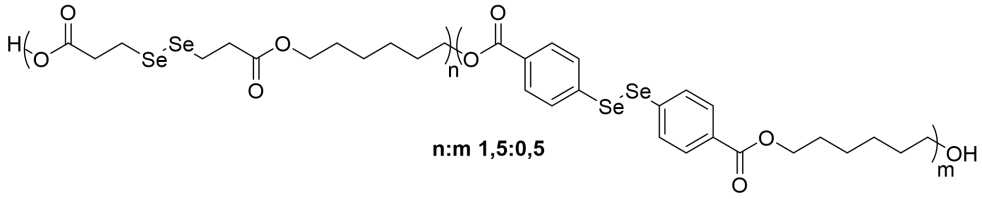
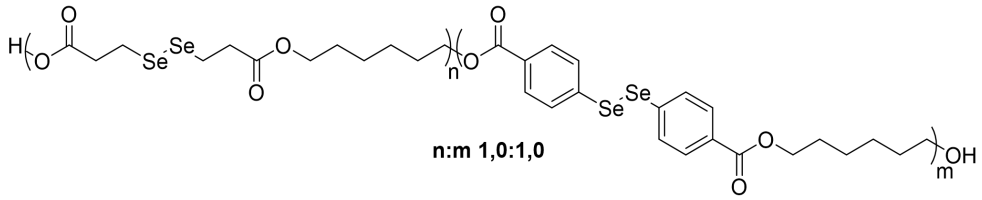
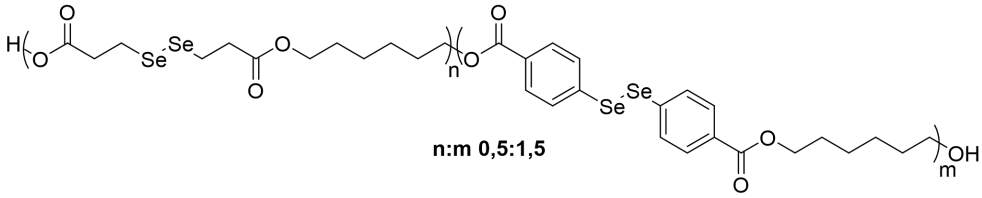
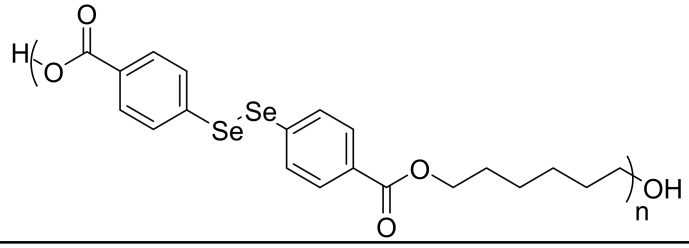
[036] Exemplo 5: Modulação de propriedades dos polímeros contendo selênio através do uso de diferentes monômeros

[037] Através da variação dos monômeros contendo selênio utilizados, assim como da proporção entre eles, foi possível a obtenção de polímeros com propriedades bastante distintas. Quando apenas disselenetos de cadeia alifática foram utilizados, polímeros altamente flexíveis foram obtidos. Ao utilizar disselenetos com substituintes aromáticos, materiais bastante rígidos foram produzidos. Dessa forma, é possível modular a rigidez dos polímeros sintetizados pela simples variação da proporção entre estes diferentes monômeros, gerando uma ampla gama de materiais com propriedade de autocura, que podem ser utilizados em diferentes aplicações.

[038] As análises de DSC (Tabela 1) ratificam as observações anteriores, mostrando um deslocamento na temperatura de transição vítrea (T_g) de um grupo de polímeros obtidos através do processo descrito na presente patente. Quanto maior a quantidade de monômeros alifáticos na estrutura, menor o valor de T_g apresentado pelo polímero. Conforme uma maior proporção de monômeros aromáticos é utilizada, duas diferentes transições podem ser observadas, estando uma delas na faixa de temperatura ambiente (27 °C). O

polímero sintetizado apenas com disselenetos aromáticos, no entanto, apresenta apenas a transição em temperatura mais elevada (212 °C).

[039] Tabela 1. Valores de T_g obtidos por DSC para diferentes polímeros sintetizados.

Polímero	Tg (°C)
	-51
 n:m 1,5:0,5	-41
 n:m 1,0:1,0	-16/220
 n:m 0,5:1,5	27/223
	212

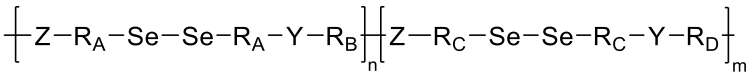
[040] Exemplo 6: Testes de autocura dos polímeros contendo selênio

[041] Para a realização dos testes de autocura, foram preparados filmes de 1 mm de espessura, que foram cortados e analisados por microscopia óptica. Os filmes foram então submetidos a aquecimento brando (80°C) ou luz visível (14 W) e analisados em diferentes tempos por microscopia óptica. Os resultados mostram que, para o polímero representado no exemplo 3, 95% da fratura foi regenerada após 30 dias via aquecimento e 90% foi regenerada após 4 h de

exposição à luz branca. Os resultados demonstram a alta capacidade de regeneração do polímero, sem a necessidade de aplicação de maiores energias, como luz UV, geralmente empregada para este fim, tornando-se uma opção mais econômica e segura.

REINVINDICAÇÕES

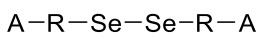
1. Poliésteres e copoliésteres contendo selênio com propriedade de autocura através da reação de polimerização em etapas **caracterizados por** ter a fórmula (I)



(I)

em que R_A, R_B, R_C e R_D são independentemente selecionados do grupo consistindo de: (C_1-C_{20})alquil e (C_3-C_{14})aril; Z e Y são independentemente selecionados de um grupo consistindo de: -COO- e -OOC-; obtidos através

da reação entre um ou mais ácidos carboxílicos, de funcionalidade igual ou maior a dois, com um ou mais disselenetos de fórmula (II)

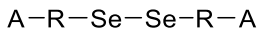


(II)

em que R é independentemente selecionado do grupo consistindo de: (C_1-C_{20})alquil e (C_3-C_{14})aril; A é independentemente selecionado do grupo consistindo de: OH;

ou, alternativamente,

da reação entre um ou mais álcoois, de funcionalidade igual ou maior a dois, com um ou mais disselenetos de fórmula (III)



(III)

em que R é independentemente selecionado do grupo consistindo de: (C_1-C_{20})alquil e (C_3-C_{14})aril; A é independentemente selecionado do grupo consistindo de: COOH;

e a reação sendo realizada, em qualquer uma das alternativas, a uma temperatura compreendida entre 20 e 250 ºC.

2. Poliésteres e copoliésteres contendo selênio com propriedade de autocura através da reação de polimerização em etapas, de acordo com a reinvindicação 1, **caracterizado por** se utilizar catalisadores a base de Sn (II).

3. Poliésteres e copoliésteres contendo selênio com propriedade de autocura através da reação de polimerização em etapas, de acordo com a reinvindicações 1 e 2, **caracterizado por** os índices n e m variarem, independentemente, de 0 a 2000, dado que m + n > 1.

4. Poliésteres e copoliésteres contendo selênio com propriedade de autocura através da reação de polimerização em etapas, de acordo com as reinvindicações 1 a 3, **caracterizado por** os dois diferentes compostos contendo selênio serem utilizados em proporções que variam de 1:0 até 1:100, preferencialmente entre 1:1 e 1:10.

5. Poliésteres e copoliésteres contendo selênio com propriedade de autocura através da reação de polimerização em etapas, **caracterizado por** serem preparados pelo processo definido em qualquer uma das reinvindicações de 1 a 4.

6. Artigo de manufatura **caracterizado por** compreender o polímero definido na reinvindicação 5.

FIGURAS

Figura 1

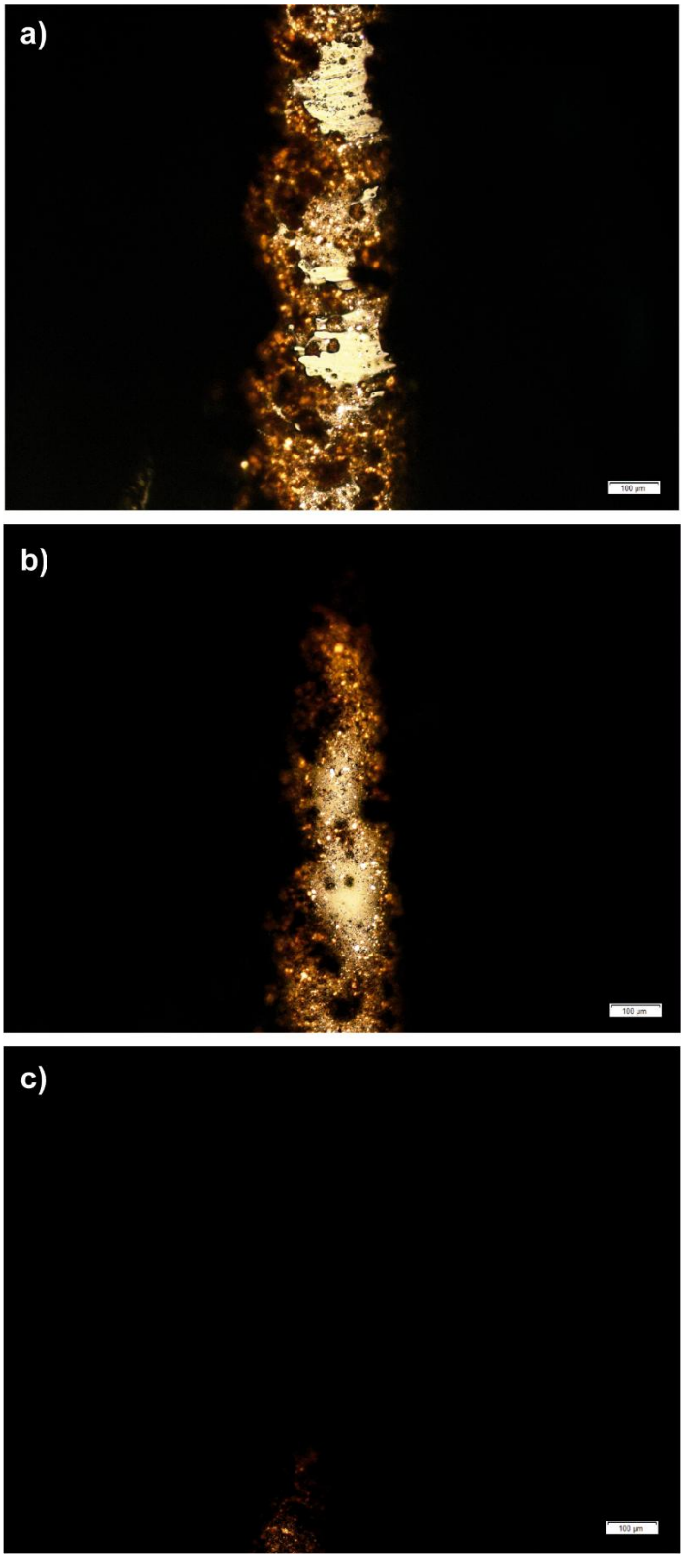


Figura 2

