**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
**INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**

# CARTA PATENTE Nº PI 0913695-9

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:** PI 0913695-9

**(22) Data do Depósito:** 24/09/2009

**(43) Data da Publicação do Pedido:** 01/04/2010

**(51) Classificação Internacional:** B29C 70/48; C08J 5/04; C08J 5/06; C08J 5/08; D06M 15/59.

**(30) Prioridade Unionista:** FR 08/05299 de 26/09/2008.

**(54) Título:** PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE UM ARTIGO COMPÓSITO POR MOLDAGEM, ARTIGO E USO DE UMA COMPOSIÇÃO

**(73) Titular:** RHODIA OPERATIONS, Empresa Francesa. Endereço: 40, RUE DE LA HAIE-COQ, AUBERVILLIERS, F-93306, FRANÇA(FR)

**(72) Inventor:** GILLES ORANGE; OLIVIER GILBAIN; ROLAND DURAND; VINCENT MOLLET.

**Prazo de Validade:** 20 (vinte) anos contados a partir de 24/09/2009, observadas as condições legais

**Expedida em:** 02/01/2019

Assinado digitalmente por:
**Liane Elizabeth Caldeira Lage**
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

# "PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE UM ARTIGO COMPÓSITO POR MOLDAGEM, ARTIGO E USO DE UMA COMPOSIÇÃO"

## CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção trata do uso de resinas de poliamida de pesos moleculares baixos e não-evolutivas, para a fabricação de artigos compósitos. Os referidos artigos apresentam boas propriedades mecânicas, tais como, em particular, rigidez, resistência à ruptura, resistência aos impactos, e comportamento em fadiga, mesmo quando são fabricados com tempos de ciclo mais curtos que os utilizados normalmente, e sem qualquer outro tratamento durante ou após a fabricação dos artigos compósitos.

## ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

No campo dos materiais de alto desempenho, os artigos compósitos assumiram uma posição de destaque, devido a seus desempenhos e as economias de peso que permitem. Os artigos compósitos de alto desempenho mais conhecidos atualmente são obtidos a partir de resinas termoestáveis, cujo uso está limitado às aplicações de pequena à média escala, principalmente na aeronáutica ou no esporte automobilístico, e no melhor dos casos, que apresentam tempos de fabricação próximos a 15 minutos, como, por exemplo, na fabricação de esquis. O custo desses materiais e/ou os tempos de fabricação, fazem com que eles sejam pouco compatíveis com um uso em grande escala. Além disso, o uso de resinas termoendurecíveis, envolve muitas vezes a presença de solventes e de monômeros. E por fim, esses compostos são dificilmente recicláveis.

Uma resposta, no que diz respeito aos tempos de fabricação, é dada pelos compósitos com matriz termoplástica. Os polímeros termoplásticos são em geral conhecidos por sua alta viscosidade, o que constitui um freio à verificação da impregnação de materiais de reforço, compostos geralmente de feixes multifilamentares muito densos. O uso das matrizes termoplásticas

disponíveis no mercado resulta em uma dificuldade de impregnação que requer tempos de impregnação prolongados, ou então pressões de processamento significativas. Na maioria dos casos, os materiais compósitos obtidos a partir dessas matrizes podem apresentar defeitos, em especial na forma de microespaços e de regiões não impregnados. Esses defeitos são responsáveis pela diminuição das propriedades mecânicas, envelhecimento precoce do material bem como por problemas de deslaminação quando o material é composto de várias camadas de reforço. Este fenômeno de perda das propriedades mecânicas é, aliás, acentuado quando os tempos de ciclo para a fabricação de artigos compósitos diminuem.

Para superar esses problemas de dificuldades de impregnação, devido à alta viscosidade dos polímeros termoplásticos no estado fundido, foi proposta a utilização de monômeros ou ainda de pré-polímeros que apresentam baixo peso molecular médio ponderal Mw. A baixa viscosidade desses sistemas no estado fundido permite então uma boa impregnação do tecido de reforço. No entanto, o pré-polímero infiltrado apresenta uma certa instabilidade, devido à sua reatividade, uma vez que não foi polimerizado até atingir seu equilíbrio termodinâmico. Além disso, com o objetivo de aumentar o desempenho mecânico desejado, é preciso aumentar o peso molecular do pré-polímero, em particular procedendo a ciclos de fabricação mais longos para o artigo compósito ou passar por uma etapa de tratamento específico de pós-fabricação. Para fazer isso, às vezes é preciso utilizar condições do processo particulares devido à presença de catalisadores e o controle dos efluentes. Dependendo dos sistemas, pode ser também necessário eliminar os monômeros residuais, por vezes em teor elevado, que não reagiram completamente durante esta etapa.

O objetivo da presente invenção é, portanto, superar esses inconvenientes, propondo um artigo compósito que possa ser fabricado com

tempos de ciclo curto, sem qualquer tratamento ou pós-tratamento particular, e que não apresente qualquer monômero residual, tendo ao mesmo tempo boas propriedades de uso, tais como propriedades mecânicas elevadas.

## DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

A Depositante desenvolveu, de modo inesperado, que o uso de poliamidas em forma de resinas de baixo peso molecular e não-evolutivas para a fabricação de artigos compósitos permitia a obtenção de artigos com boas propriedades mecânicas, tais como, em particular, rigidez, resistência à ruptura, resistência aos impactos, comportamento em fadiga, mesmo quando são fabricados com tempos de ciclo mais curtos do que os normalmente utilizados, e sem qualquer outro tratamento durante ou após a fabricação dos artigos compósitos. Isso permite fornecer um material compósito que apresenta uma vantagem de redução dos custos de fabricação, pelo emprego de ferramentas que utilizam tempos de ciclo reduzidos. Além disso, as resinas de poliamida de acordo com a presente invenção são simples de fabricar, em particular por polimerização até atingir o equilíbrio termodinâmico.

Foi observado que os pesos moleculares das resinas de poliamida consideradas não se alteram durante o processo de fabricação das peças compósitas. Assim, compósitos com alto desempenho mecânico são obtidos de modo inteiramente surpreendente, embora a matriz polimérica em si não apresente desempenho mecânico alto elevado devido ao fato de que seu peso molecular é muito baixo.

As resinas de poliamida não evolutivas de baixo peso molecular podem ser obtidas de várias formas, em particular por desequilíbrio das composições e/ou adição de componentes de bloqueio durante o processo de polimerização ou policondensação das poliamidas; ou ainda por adição de compostos em mistura, em particular em extrusão.

Essas resinas são chamadas de não-evolutivas pelo fato de que

não se observa aumento significativo de peso molecular, ou de grau de polimerização, quando elas são utilizadas no processo de fabricação de um artigo compósito, ou seja, em condições de temperaturas e pressões que normalmente favorecem um aumento do peso molecular. Essas resinas são, nesse sentido, diferentes dos polímeros parcialmente polimerizados ou pré-polímeros utilizados classicamente.

Assim, independentemente das condições de uso da resina de acordo com a presente invenção durante a fabricação de artigos compósitos, em particular os tempos de ciclo, as temperaturas e pressões e os intervalos habituais de teor de água, os referidos artigos apresentam boas propriedades mecânicas, estáveis, controladas e reprodutíveis.

Os artigos de acordo com a invenção apresentam, em particular, as vantagens de rigidez, resistência, leveza e reciclabilidade, e um bom aspecto de superfície.

A presente invenção tem por primeiro objeto um processo de fabricação de um artigo compósito por moldagem que compreende pelo menos as seguintes etapas:

a) uma etapa de impregnação de pelo menos um tecido de reforço com uma composição que compreende uma resina de poliamida no estado fundido, em que a referida resina apresenta um peso molecular médio ponderal Mw compreendido entre 5000 e 25000 g/mol e uma concentração de grupos terminais aminas (GTA) ou de grupos terminais carboxílicos (GTC) inferior ou igual a 20 meq/kg; e

b) uma etapa de resfriamento e, em seguida, de recuperação do artigo compósito.

A presente invenção também se refere ao uso de uma composição que compreende uma resina de poliamida no estado fundido, em que a referida resina apresenta um peso molecular médio ponderal Mw

compreendido entre 5000 e 25000 g/mol e uma concentração de grupos terminais aminas (GTA) ou de grupos terminais carboxílicos (GTC) inferior ou igual a 20 meq/kg, para a fabricação de um artigo compósito, em particular, que compreende pelo menos um tecido de reforço.

Entende-se por "artigo compósito" de acordo com a presente invenção, um material que compreende uma estrutura chamada de reforço, que assegura a resistência mecânica e uma matriz termoplástica, que prevê a coesão da estrutura e retransmissão dos esforços para o reforço.

Entende-se por "tecido" uma superfície têxtil obtida por junção de fios ou fibras que são solidarizados por um processo qualquer, tal como, em particular, colagem, feltragem, trançagem, tecelagem, tricotagem. Esses tecidos são também designados por redes fibrosas ou filamentosas. Por "fio", entende-se um monofilamento, um fio multifilamentar contínuo, um fio de fibras cortadas (descontinuo) obtido a partir de um único tipo de fibras ou de vários tipos de fibras uma em mistura íntima. O fio contínuo também pode ser obtido por reunião de vários fios multifilamentares. Por "fibra", entende-se um filamento ou um conjunto de filamentos que são cortados, craqueados ou convertidos.

O tecido de reforço compreende de preferência fios e/ou fibras de reforço escolhidos entre os fios e/ou fibras de carbono, vidro, aramidas, poliimidas, linho, cânhamo, sisal, coco, juta, kenaf, e/ou sua mistura. Mais preferivelmente, os tecidos de reforço são constituídos unicamente por fios de reforço e/ou fibras selecionadas a partir de fios e/ou fibras de carbono, vidro, aramidas, poliamidas, linho, cânhamo, sisal, coco, juta, kenaf, e/ou de sua mistura.

Esses tecidos possuem de preferência uma gramatura, ou seja, o peso por metro quadrado, compreendido entre 100 e 1000 g/m$^2$.

Sua estrutura pode ser aleatória (manta), unidirecional (UD), ou

multidirecional mais ou menos equilibrada (2D, 2,5D, 3D, ou outra).

As poliamidas podem ser escolhidas no grupo que compreende as poliamidas obtidas por policondensação de pelo menos um ácido dicarboxílico alifático linear com uma diamina alifática ou cíclica, ou entre pelo menos um ácido dicarboxílico aromático e uma diamina alifática ou aromática, as poliamidas obtidas por policondensação de pelo menos um aminoácido ou lactama com ele mesmo, suas misturas e (co)poliamidas. As poliamidas semicristalinas são particularmente preferidas. As poliamidas lineares são igualmente preferidas.

A poliamida da presente invenção é, em particular, escolhida no grupo que compreende as poliamidas obtidas por policondensação de pelo menos um ácido dicarboxílico alifático com uma diamina alifática ou cíclica, tais como PA 6.6, PA 6.10, PA 6.12, 12.12 PA, AP 4.6 ou MXD 6, ou entre pelo menos um ácido dicarboxílico aromático e uma diamina alifática ou aromática, como as politereftalamidas, poli-isoftalamidas, poliaramidas, ou sua mistura e (co)poliamidas. A poliamida da presente invenção também podem ser escolhida entre as poliamidas obtidas por policondensação de pelo menos um aminoácido ou lactama sobre si mesmo, e o aminoácido pode ser gerado pela abertura hidrolítica de um ciclo lactama, tais como, por exemplo, PA 6, PA 7, PA 11 ou PA 12 ou sua mistura e (co)poliamidas.

A polimerização da poliamida da presente invenção é, em particular, realizada de acordo com as condições operatórias clássicas de polimerização das poliamidas, de forma contínua ou em lote.

As resinas de poliamida de acordo com a presente invenção apresentam uma concentração de grupos terminais aminas (GTA) ou de grupos terminais carboxílicos (GTC) inferior ou igual a 20 meq/kg, de preferência inferior ou igual a 15 meq/kg, mais preferivelmente inferior ou igual a 10 meq/kg, mais preferencialmente ainda inferior ou igual a 5 meq/kg, e mais

particularmente igual a 0 meq/kg.

Uma poliamida apropriada para a presente invenção pode assim ter, por exemplo, um GTA de 0 meq/kg e um GTC de 500 meq/kg. Uma poliamida apropriada para a presente invenção pode apresentar assim, por exemplo, um GTA de 400 meq/kg e um GTC de 0 meq/kg. Uma poliamida com uma concentração de grupos terminais amina (GTA) inferior ou igual a 5 meq/kg, apresenta geralmente uma concentração de grupos terminais carboxílicos (GTC) compreendida entre 100 e 1000 meq/kg. Uma poliamida que apresenta uma concentração de grupos terminais carboxílicos (GTC) inferior ou igual a 5 meq/kg, apresenta geralmente uma concentração de grupos terminais amina (GTA) compreendida entre 100 e 1000 meq/kg.

As quantidades de grupos terminais aminas (GTA) e/ou ácidos (GTC) podem ser determinadas por dosagem potenciométrica após a dissolução completa da poliamida, por exemplo, no trifluoretanol, e adição de uma base forte em excesso. As espécies básicas são, então, tituladas com uma solução aquosa de ácido forte.

Essas resinas de acordo com a invenção podem ser fabricadas de várias maneiras e são bem conhecidas do técnico no assunto.

Essas resinas podem, por exemplo, ser fabricadas por adição em polimerização, em particular no início, no decorrer ou no final da polimerização, de monômeros da poliamida, em presença ainda de compostos bifuncionais e/ou monofuncionais. Esses compostos bifuncionais e/ou monofuncionais apresentam funções amina ou ácidos carboxílicos capazes de reagir com os monômeros da poliamida e são usados em proporções tais que a resina de poliamida resultante apresente um GTA ou GTC inferior a 20 meq/kg.

Para obter resinas de acordo com a invenção por polimerização, é possível em particular utilizar a relação DPn = (1 + r) / (1 + r - 2pr), na qual DPn é o grau de polimerização da resina, r é a relação GTA / GTC ou GTC / GTA,

inferior a 1, introduzidos durante a polimerização da resina e p corresponde à evolução da reação.

É também possível misturar a uma poliamida compostos bifuncionais e/ou monofuncionais, em particular, por extrusão, geralmente uma extrusão reativa, de modo a obter a resina de poliamida utilizada de acordo com a presente invenção.

Podem ser usados qualquer tipo de ácidos mono- ou dicarboxilico, alifáticos ou aromáticos ou quaisquer tipos de aminas mono- ou di-aminas, alifáticas ou aromáticas. Pode-se, em particular, utilizar como composto monofuncional a n-dodecilamina e a 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, o ácido acético, o ácido láurico, a benzilamina, o ácido benzoico e o ácido propiônico como composto monofuncional. Pode-se, em particular, utilizar como compostos bifuncionais, o ácido adípico, o ácido tereftálico, o ácido isoftálico, o ácido sebácico, o ácido azelaico, o ácido dodecanodioico, o ácido decanodioico, o ácido pimélico, o ácido subérico, os dímeros de ácidos graxos, a di(β-etillcarboxi) ciclohexanona, a hexametilenodiamina, a metil-5-pentametilenodiamina, a metaxilileno diamina, a butanodiamina, a isoforona diamina, o 1,4 diaminociclohexano, a 3,3',5-trimetil hexametilenodiamina.

Pode-se também usar um excesso de ácido adípico ou um excesso de hexametilenodiamina para a produção de um tipo de poliamida 66 que apresenta fluidez em estado fundido elevada e uma concentração de grupos terminais amina (GTA) ou de grupos terminais carboxílicos (GTC) inferior a 20 meq/kg.

Pode-se também reduzir significativamente as concentrações de grupos terminais ácidos ou aminas de uma poliamida realizando um acabamento sob vácuo no final da polimerização, de modo a eliminar a água a fim de consumir todos ou quase todos os grupos terminais; e garantir assim que a resina não vai evoluir no sentido do aumento da massa molar, quaisquer

que sejam as condições para a utilização do compósito, em particular sob pressão ou sob vácuo.

O peso molecular médio ponderal Mw das resinas de poliamida está compreendido entre 5000 e 25000 g/mol, de preferência entre 10000 e 15000 g/mol. Esse peso não sofre praticamente nenhuma alteração durante o processo para a fabricação dos artigos compósitos, devido à ausência, ou quase ausência, de grupos terminais ácido ou amina. O peso molecular médio ponderal pode ser medido por análise por cromatografia de exclusão estérica SEC ou GPC da poliamida no diclorometano após a hidrólise das funções amidas pelo anidrido trifluoroacético. As distribuições de pesos absolutos são obtidas por detecção viscosimétrica.

A poliamida de acordo com a presente invenção na forma de uma resina não-evolutiva apresenta vantajosamente uma viscosidade fundida $\eta$ viscosidade inferior ou igual a 40 Pa.s, de preferência inferior ou igual a 20 Pa.s. Essa viscosidade pode ser medida com um reômetro plano-plano de 50 mm de diâmetro, sob uma varredura progressiva de cisalhamento por mancal que varia de 1 a 160 $s^{-1}$. O polímero está na forma de granulados, ou então na forma de um filme com uma espessura de 150 $\mu$M. O polímero é levado a uma temperatura de 25 a 30°C acima do seu ponto de fusão e a medição é realizada em seguida.

A etapa de impregnação de resina de poliamida e do tecido de reforço pode ser realizada de diversas maneiras, por vários processos possíveis. É perfeitamente possível proceder à impregnação de um ou mais tecido(s) de reforço.

A impregnação do tecido de reforço com a composição de poliamida pode ser realizada em particular pela colocação da composição de poliamida no estado fundido em contato, particularmente por injeção, com o tecido de reforço; esse tecido esteja pode estar situado em um molde. A

impregnação pode também ser realizada pela colocação do tecido de reforço em contato com a composição de poliamida na forma de pó ou de filme, seguida da fusão da referida composição de poliamida.

Pode-se, por exemplo, injetar a resina de poliamida no estado fundido em uma câmara de moldagem que compreende pelo menos um ou mais tecidos de reforço. O interior da câmara de moldagem pode estar a uma temperatura de mais ou menos 50°C em relação à temperatura de fusão da referida poliamida. Após a impregnação, pode-se proceder em seguida ao resfriamento da câmara de moldagem e do artigo obtido, para finalmente recuperar o referido artigo. Esse processo é também conhecido pelo nome de processo de moldagem por transferência de resina de (RTM) em processo termofixo, que consiste em injetar resina em um molde fechado, no qual fibras de reforço foram previamente colocadas. Esse processo pode ser realizado sob pressão.

Pode-se também realizar um artigo compósito de acordo com a presente invenção por meio de um processo de colocação em contato de um ou mais tecidos de reforço com pó de uma resina de poliamida tal como definido acima, em particular pó fino obtido por moagem, e a referida impregnação é realizada por fusão da poliamida, a uma temperatura igual ou superior à do ponto de fusão da poliamida, eventualmente sob pressão.

O artigo compósito de acordo com a presente invenção pode também ser produzido por compressão sob temperatura de uma pilha de toalhas de reforço e de filmes de resina de poliamida, processo esse conhecido como de "film stacking". Um ou mais tecidos de tecidos de reforço e um ou mais filmes de poliamida de alta fluidez são colocados em contato e os tecidos são impregnados por fusão da poliamida. As pressões necessárias para a boa montagem são geralmente superiores a alguns bars.

Após a impregnação do tecido de reforço com a resina de

poliamida, o artigo é obtido por solidificação da matriz. O resfriamento pode ser vantajosamente realizado rapidamente, de modo a evitar uma cristalização excessiva de poliamida, em particular a fim de manter as propriedades do artigo. O resfriamento pode, em particular, ser realizado em menos de cinco minutos, mais preferencialmente em menos de um minuto. O molde pode, por exemplo, ser refrigerado por um circuito de fluido frio. Também é possível, eventualmente transferir o artigo compósito para um molde frio, eventualmente, sob pressão.

A composição de poliamida e/ou o artigo compósito de acordo com a presente invenção podem também compreender todos os aditivos normalmente utilizados em composições à base de poliamida utilizados para a fabricação de artigos. Assim, podem ser citados, como exemplo de aditivos, estabilizadores térmicos, estabilizadores de UV, antioxidantes, lubrificantes, pigmentos, corantes, plastificantes, cargas de reforço e agentes que modificam a resistência aos impactos. Esses aditivos podem ser incorporados durante a síntese da resina ou então através da adição de pós ou filmes ou na fusão durante a infiltração.

Aditivos para melhorar a qualidade das interfaces tecido de reforço /poliamida também podem ser usados. Esses aditivos podem, por exemplo, ser incorporados à composição de poliamida, incorporados aos fios e/ou fibras do tecido de reforço, estar presente nos fios e/ou fibras do referido tecido, ou então ser depositados sobre o tecido de reforço. Esses aditivos podem ser agentes de acoplamento, tais como os de tipo aminossilanos ou clorossilanos (em particular no caso do tecido de vidro), ou então agentes fluidificantes ou molhantes, ou sua associação.

Cargas de reforço podem ser incorporadas à composição de poliamida. Essas cargas podem ser escolhidas entre as cargas fibrosas, tais como fibras de vidro curtas, por exemplo, ou cargas não fibrosas, tais como

caulim, talco, sílica, mica ou de wollastonita. Seu tamanho está geralmente, compreendido entre 1 e 50 μm. Cargas submicrômicas ou mesmo nanométricas podem igualmente ser utilizadas sozinhas ou como complemento das outras cargas.

A presente invenção trata também de um artigo que pode ser obtido pelo processo da presente invenção.

Os artigos de acordo com a invenção compreendem preferencialmente entre 25% e 70% em volume de tecido de reforço em relação ao volume total do artigo.

Os artigos da invenção podem ser artigos acabados ou semi-acabados, que podem ser chamados pré-impregnados. A presença de resina não-evolutiva pode ser particularmente interessante nesse caso pelo fato de que a boa fluidez utilizada durante a fabricação de artigos semi-acabados é de fato conservada durante a modelagem final para a realização dos artigos acabados. Pode-se, por exemplo, proceder à termoformagem dos artigos compósitos na forma de placas, a fim de lhes dar uma forma definida após o resfriamento. A presente invenção trata assim dos artigos compósitos ou pré-formas suscetíveis de serem obtidos pelo processo de acordo com a presente invenção.

Os artigos da invenção também podem ser estruturas de tipo sanduíche que apresentam um núcleo, geralmente de baixa densidade, inserido entre duas camadas externas (skins). Os compósitos da presente invenção podem ser usados para formar as camadas externas associando-as com um núcleo do tipo casa de abelha ou do tipo de espuma. As camadas podem ser montadas por ligação química ou térmica, ou ainda por qualquer outro processo.

As estruturas compósitas de acordo com a invenção podem ser usadas em diversos campos, tais como aeronáutico, automobilístico, e mais

genericamente no setor dos transportes, da indústria elétrica, da indústria dos esportes e lazeres. Essas estruturas podem ser utilizadas para realizar artigos para esportes, tais como esquis, ou então para realizar superfícies diversas, tais como pisos especiais, divisórias, carrocerias de veículos, ou painéis publicitários. Na indústria aeronáutica, essas estruturas são utilizadas para carenagens (fuselagem, asa, empenagem). No setor automotivo, elas são utilizadas, por exemplo, para pisos ou suportes, tais como mesinhas traseiras.

Uma linguagem específica é usada na descrição de modo a facilitar a compreensão do princípio da presente invenção. Deve, porém, ficar claro que o uso dessa linguagem específica não constitui nenhuma limitação ao alcance da presente invenção. Modificações, melhoramentos e aperfeiçoamentos podem ser considerados por uma pessoa familiarizada com um assunto em questão com base em seus conhecimentos gerais.

A expressão "e/ou" inclui os significados e, ou, bem como todas as outras combinações possíveis dos elementos ligados a esse termo.

Outros detalhes ou vantagens da invenção aparecerão mais claramente nos exemplos dados a seguir a titulo meramente indicativo.

## PARTE EXPERIMENTAL

Diferentes resinas de poliamida foram utilizadas nessa parte experimental e são mencionadas na tabela 1.

- PA C1 (comparativa): poliamida 6 linear padrão com um índice de viscosidade IV de 115 (ISO 307 em ácido fórmico) e um Mw de 33000 g/mol.

- PA C2 (comparativa): poliamida linear padrão 6,6 com um índice de viscosidade IV de 130 e um Mw de 33000 g/mol.

- PA C3 (comparativa): poliamida 6.6 com IV inicial de 59, um Mw de 15500 g/mol e um teor GTA igual a 130 meq/kg e um teor GTC igual a 160 meq/kg.

- PA 1: 6,6 poliamida obtida por adição em polimerização de ácido adípico com um IV de 40, um Mw de 11 000 g/mol, um teor GTA igual a 0 meq/kg e um teor GTC igual a 445 meq/kg.

- PA 2: 6,6 poliamida obtida por adição em polimerização do ácido adípico com um IV de 47, um Mw de 12 700 g/mol, um teor GTA igual a 0 meq/kg e um teor GTC igual a 354 meq/kg.

As poliamidas PA 1 e PA 2 são sintetizadas por um processo padrão de síntese da poliamida 66, seguido por uma etapa de acabamento a vácuo com duração de 10 minutos. O produto fundido é depois extrudado pela válvula de fundição e recolhido sobre uma placa metálica sobre a qual se cristaliza. As poliamidas cristalizadas são trituradas para finalmente obter um pó pronto para o uso.

Os reforços utilizados nos exemplos estão na forma de pré-formas feitas de tecidos de vidro, cortadas nas dimensões exigidas para a fabricação de placas, ou seja, 150 × 150 mm. O tecido de reforço utilizado é um tecido feito de fibra de vidro (0° - 90°) da Synteen & Luckenhaus resultante de uma mecha de 1200 tex, que apresenta uma gramatura de 600 g/m$^2$.

## EXEMPLO 1

### PREPARAÇÃO DE ARTIGOS COMPÓSITOS

A realização das peças compósitas é feita por meio de uma prensa hidráulica Schwabenthan que compreende duas placas com temperatura controlada (Polystat 300A): placas de aquecimento (resistências de aquecimento), e placas de refrigeração (circulação de água). Um molde de metal dotado de uma cavidade com dimensões de 150 mm × 150 mm é utilizado.

Para realizar um composto que contém 80% em peso de fibras de vidro com o tecido com uma gramatura de 600 g/m$^2$, uma pré-forma constituída de um empilhamento alternado que compreende no total 6 folhas de tecidos de

vidro é introduzida no molde. Pó de poliamida está situado entre cada folha de tecidos.

A temperatura das placas da prensa é previamente elevada a 290°C antes da introdução da pré-forma. Nessa temperatura, a pressão é aplicada e mantida em um valor nominal; desgasagens são efetuadas rapidamente. O molde é então transferido para o dispositivo com placas resfriadas e é mantido sob pressão. Foram utilizados vários tipos de ciclo: alta e média pressão, tempos curto e longo.

Foram realizados dois tipos de ciclos: um ciclo de 5 min sob 70 bar (ciclo 1) e um ciclo de 5 min sob 15,5 bar (ciclo 2). Esses tempos correspondem à duração total do ciclo entre levar o molde à temperatura e o resfriamento sob pressão.

## EXEMPLO 2

### CARACTERIZAÇÃO DOS ARTIGOS COMPÓSITOS

As placas 150×150 milímetros são recortadas a fim de obter amostras com dimensões de 150×20×2 mm. Um tratamento de condicionamento é então realizado de acordo com a norma ISO 1110 "plástico/poliamida/condicionamento acelerado de corpos de prova". O teor de água no equilíbrio em equilíbrio é obtido por condicionamento das peças compósitas com um ciclo de 11 dias a 70°C sob uma umidade residual RH de 62%.

As propriedades mecânicas foram obtidas a 23°C e umidade RH = 50% (estabilização dos corpos de prova por 48 horas a 23°C, UR = 50%).

Os ensaios de flexão com 3 pontos à temperatura ambiente são realizadas em corpos de prova em forma de paralelepípedo (150× 20×2 mm), de acordo com a norma ISO nº 14125, em uma máquina Zwick 1478: distância entre eixos de 64 mm, velocidade de cruzeta de 5 mm/min. Os valores de elástico módulo de Young E (GPa) e de tensão $\sigma$ max no pico (MPa) são

medidos e calculados.

As resinas de poliamida foram caracterizadas por medidas de viscosidade (IV) e de peso molecular por GC: Mn, Mw e Mz. As medidas de pesos moleculares foram realizadas antes e depois da realização dos objetos compósitos.

Os resultados estão expressos na tabela 1 a seguir:

**TABELA 1**

| Poliamida | | | | COMPÓSITO | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | CICLO 1 | | | CICLO 2 | |
| Poliamida utilizada | Mw (g/mol) | GTA (meq/kg) | GTC (meq/kg) | Mw | Módulo elástico E (GPa) | Tensão σ max (MPa) | Módulo elástico E (GPa) | Tensão σ max (MPa) |
| C1 | 3300 | nm | nm | 3000 | 25 | 550 | 15 | 200 |
| C2 | 3300 | nm | nm | 3000 | 27 | 600 | 24 | 450 |
| C3 | 1500 | 130 | 160 | 2100 | 26,5 | 595 | 26,5 | 585 |
| 1 | 11000 | 0 | 445 | 10100 | 27 | 500 | nm | nm |
| 2 | 12700 | 0 | 354 | 11900 | 27 | 600 | 27 | 500 |

nm = não medido

Foi observada assim a obtenção de artigos compósitos com boas propriedades mecânicas utilizando poliamidas com o acordo com a invenção, particularmente procedendo a ciclos de ciclos de fabricação pouco restritivos, como o ciclo 2, em comparação com poliamidas convencionais da arte anterior (C1 e C2). Além disso, as poliamidas da invenção apresentam um aspecto de superfície muito bom e são incomparavelmente mais fáceis de usar, devido à sua baixa viscosidade no estado fundido, em comparação com as poliamidas C1 e C2.

Além disso, observou-se que os artigos de acordo com a invenção

apresentam um excelente compromisso entre as propriedades mecânicas e de fluidez em comparação com os artigos obtidos por meio dos pré-polímeros evolutivos (C3).

Ademais, parece que o pré-polímero C3 apresenta uma instabilidade, devido a sua reatividade, uma vez que não foi polimerizado até atingir o seu equilíbrio termodinâmico. Ele é também difícil fabricar pelo mesmo motivo. Parece também, no decorrer dos ensaios que em função das condições nas quais o artigo compósito que utiliza o pré-polímero C3 é empregado, suas propriedades mecânicas podem variar muito devido a essa instabilidade.

## REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE UM ARTIGO COMPÓSITO POR MOLDAGEM, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos as seguintes etapas:

a) uma etapa de impregnação de pelo menos um tecido de reforço com uma composição que compreende uma resina de poliamida no estado fundido, em que a referida resina apresenta um peso molecular médio ponderal Mw compreendido entre 5000 e 25 000 g/mol e uma concentração de grupos terminais aminas (GTA) ou de grupos terminais carboxílicos (GTC) inferior ou igual a 20 meq/kg e

b) uma etapa de resfriamento e, em seguida, de recuperação do artigo compósito.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a poliamida é escolhida no grupo que compreende as poliamidas obtidas por policondensação de pelo menos um ácido dicarboxílico alifático linear com uma diamina alifática ou cíclica, ou entre pelo menos entre um ácido dicarboxílico aromático e uma diamina alifática ou aromática, as poliamidas obtidas por policondensação de pelo menos um aminoácido ou lactama com ele mesmo, ou suas misturas e (co)poliamidas.

3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a resina de poliamida apresenta um peso molecular médio ponderal Mw compreendido entre 10000 e 15000 g/mol.

4. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a resina de poliamida apresenta uma concentração de grupos terminais aminas (GTA) ou de grupos terminais carboxílicos (GTC) inferior ou igual a 10 meq/kg, de preferência inferior ou igual a 5 meq/kg.

5. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 4,

caracterizado pelo fato de que a impregnação do tecido de reforço com a composição de poliamida é realizada por colocação da composição de poliamida no estado fundido em contato com o tecido de reforço.

6. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a impregnação do tecido de reforço com a composição de poliamida é realizada por colocação do tecido de reforço em contato com a composição de poliamida na forma de um pó ou de um filme, seguida da fusão da referida composição de poliamida.

7. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o artigo compreende entre 25% e 70% em volume de tecido de reforço, em relação ao volume total do artigo.

8. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o tecido de reforço compreende fios e/ou fibras de reforço escolhidos entre os fios e/ou as fibras de carbono, de vidro, de aramidas, de poliimidas, de linho, de cânhamo, de sisal, de coco, de juta, de kenaf e/ou de sua mistura.

9. ARTIGO, caracterizado pelo fato de ser suscetível de ser obtido pelo processo conforme definido em uma das reivindicações 1 a 8.

10. USO DE UMA COMPOSIÇÃO, caracterizado pelo fato de ser para a fabricação de um artigo compósito que compreende pelo menos um tecido de reforço, em que a dita composição compreende uma resina de poliamida em estado fundido, em que a resina apresenta um peso molecular médio ponderal Mw compreendido entre 5000 e 25000 g/mol e uma concentração de grupos terminais aminas (GTA) ou de grupos terminais carboxílicos (GTC) inferior ou igual a 20 meq/kg.