

MATERIAL COMPÓSITO À BASE DE POLIAMIDA E DE POLIÁCIDO LÁCTICO, PROCESSO DE FABRICAÇÃO E A RESPECTIVA UTILIZAÇÃO

A presente invenção se refere a um material compósito à base de poliamidas, notadamente à base de poliamida 11 (PA-11), e de poliácido láctico (PLA).

As poliamidas, em particular a poliundecanamida PA-11, são materiais que apresentam excelentes propriedades tanto químicas, quanto mecânicas, propriedades que conservam, de maneira notável, no tempo.

Todavia é a título de exemplo, considerando-se seu custo relativamente elevado, a PA-11 é apenas pouco empregada para a fabricação de bens de consumo corrente como, por exemplo, para a fabricação de peças de telefone portátil ou de computador.

Além disso, devido ao caráter semicristalino da PA-11, ocorre um fenômeno de retirada, quando da fabricação das peças, em particular injetadas, realizadas em só PA-11 com, por conseguinte, a presença de cavados, também conhecidos sob as expressões de "cavado de retirada" e "sink marks", mais particularmente nos locais em que a peça apresenta uma superespessura. A presença desses cavados gera uma marcação das peças fabricadas em PA-11, prejudicando assim a qualidade de superfície dessas peças e, portanto, de maneira mais geral, de seu aspecto estético, o que pode se mostrar incômodo para certas aplicações.

O poliácido láctico, ou PLA, é quanto a ele amplamente utilizado na fabricação de fibras, de películas e de folhas, notadamente destinados à indústria alimentícia.

Se PLA apresenta um interesse maior, devido às suas propriedades biodegradáveis e renováveis, ele continua

pouco empregado em um certo número de domínios em razão de suas propriedades mecânicas intrínsecas particularmente débeis.

Em particular, a utilização do PLA para a fabricação dos bens de consumo, tais como mencionados acima, requer melhorar a resistência aos choques e as propriedades termomecânicas do PLA.

Para melhorar essas propriedades, o documento JP 2004-051835 descreve um material compósito obtido a partir de uma composição de PLA e de poliamida com matriz PLA. Na espécie, a composição descrita nesse documento compreendendo 100 partes em peso de PLA e de 1 a 100 partes em peso de uma poliamida que apresenta um módulo de elasticidade em flexão inferior a 2GPa, à temperatura ambiente.

Todavia, para certas aplicações, tais como aquelas mencionadas acima (bens de consumo), observa-se que as propriedades mecânicas e termomecânicas do material compósito com matriz PLA descrito no documento JP 2004-051835 não são ainda inteiramente satisfatórias.

Além disso, o material compósito com matriz PLA descrito no documento JP 2004-051835 também não é satisfatório em termos de durabilidade. Com efeito, observa-se que esse material não se mantém à hidrólise no decorrer do tempo.

A finalidade da presente invenção é, portanto, de prevenir os inconvenientes pré-citados e propor um material compósito que apresente simultaneamente as vantagens das poliamidas e do poliácido láctico, sem seus inconvenientes respectivos.

Assim, o material compósito, de acordo com a invenção, deve notadamente ser dotado de uma boa resistência termomecânica, de excelentes propriedades mecânicas, e notadamente um alongamento à ruptura superior a 200% à temperatura ambiente, de uma boa resistência aos choques, assim como de uma boa durabilidade (que se pode notadamente avaliar por uma medida do alongamento à ruptura, após hidrólise). Deve, além disso, permitir fabricar objetos nos quais a presença de cavados de retirada é consideravelmente reduzida, de maneira a ser imperceptível à observação a olho nu. Em outros termos, a retirada após injeção deve ser a menor possível.

A presente invenção se refere, portanto, a um material compósito do tipo pré-citado, isto é, um material compósito que é obtido a partir de uma composição que compreende uma poliamida e PLA.

De acordo com a invenção, esse material compósito é obtido a partir de uma composição que compreende pelo menos uma poliamida e PLA, a poliamida que constitui a matriz.

Mais particularmente, a composição compreende:

- de 50 (excluído) a 90 % em peso de pelo menos uma poliamida;
- de 10 a 50 % em peso de PLA e
- de 0 a 30 % em peso, vantajosamente de 5 a 15 % em peso, de pelo menos um agente compatibilizante.

De maneira preferencial, a composição não compreende polioximetileno (POM).

A composição pode compreender uma só poliamida ou uma mistura de várias poliamidas.

Vantajosamente, a poliamida é uma poliamida

semicristalina.

O termo "semicristalino" abrange as homopoliamidas, assim como as copoliamidas que apresentam, ao mesmo tempo, uma temperatura de transição vítreia Tg e uma temperatura de fusão Tm.

São notadamente visadas pela expressão "poliamidas semicristalinas" as homopoliamidas alifáticas que resultam da condensação:

- de uma lactama;
- de um ácido alfa, ômega-amino carboxílico alifático;
- de uma diamina alifática e de um diácido alifático.

A título de exemplos de ácido alfa, ômega-amino carboxílico alifático, podem-se citar o ácido aminocapróico, o ácido amino-7-heptanóico, o ácido amino-11-undecanóico e o ácido amino-12-dodecanóico.

A título de exemplos de lactama, podem-se citar o caprolactama, oenantolactama e o laurilactama.

A título de exemplos de diamina alifática, podem-se citar a hexametileno diamina, a dodecametileno diamina e a trimetil-hexametileno diamina.

A título de exemplos de diácido alifático, podem-se citar os ácidos adípico, azeláico, subérico, sebácico e dodecano dicarboxílico.

Dentre as poliamidas alifáticas, podem-se citar, a título de exemplo e de forma não limitativa, as seguintes poliamidas: a policaprolactama (PA-6); a poliundecanamida (PA-11); a polilauryl lactama (PA-12); a polybutileno adipamida (PA-4.6); a poli-hexametileno adipamida (PA-6.6); a poli-hexametileno azelamida (PA-6.9); a poli-hexametileno sebaçamida (PA-6.10); a poli-hexametileno dodecanamida (PA-

6.12); a polidecametileno dodecanamida (PA-10.12); a polidecametileno sebaçanamida (PA-10.10) e a polidodecametileno dodecanamida (PA-12.12).

São também visadas pela expressão "poliamidas semicristalinas" as homopoliamidas ciclo alifáticas.

Podem-se notadamente citar as poliamidas ciclo alifáticas que resultam da condensação de uma diamina ciclo alifática e de um diácido alifático.

A título de exemplo de diamina ciclo alifático, podem-se citar a 4,4'- metileno-bis (ciclo-hexil amina), ainda denominada para-bis(amino ciclo-hexil) metano ou PACM, a 2,2'-dimetil-4,4'metileno-bis (ciclo-hexil-amina), ainda denominada bis-(3-metil-4-aminociclo-hexil) - metano ou BMACM.

Assim, dentre as poliamidas semicristalinas, podem-se citar as poliamidas PACM.12, resultantes da condensação de PACM com o diácido em C12, BMACM.10 e BMACM.12 resultantes da condensação da BMACM com, respectivamente, os diácidos alifáticos em C10 e em C12.

São também visadas pela expressão "poliamidas semicristalinas", as homopoliamidas semiaromáticas que resultam da condensação:

- de uma diamina alifática e de um diácido aromático, tal como o ácido tereftálico (T) e o ácido isoftálico (I).

As poliamidas obtidas são então comumente denominados "poliftalamidas" ou PPA;

- de uma diamina aromática, tal como a xililenodiamina e, mais particularmente, a metaxilileno diamina (MXD) e de um diácido alifático.

Assim, e de maneira não limitativa, podem-se citar as

poliamidas 6.T, 6.I, MXD.6 ou ainda MXD.10.

Conforme indicado anteriormente, a expressão "poliamidas semicristalinas" abrange também as copoliamidas, que resultam da condensação de pelo menos 5 dois dos grupos de compostos enunciados acima para a obtenção de homopoliamidas. Assim, as copoliamidas abrangem notadamente os produtos de condensação:

- de pelo menos dois lactamas;
- de pelo menos dois ácidos alfa, ômega-
10 aminocarboxílicos alifáticos;
- de pelo menos uma lactama e de pelo menos um ácido alfa, ômega-aminocarboxílico alifático;
- de pelo menos duas diaminas e de pelo menos dois diácidos;
- 15 - de pelo menos uma lactama com pelo menos uma diamina e pelo menos um diácido;
- de pelo menos um ácido alfa, ômega-aminocarboxílico alifático com pelo menos uma diamina e pelo menos um diácido,
- 20 a(s) diamina(s) e o(s) diácido(s) que podem ser, independentemente um do outro, alifáticos, ciclo alifáticos ou aromáticos.

Dentre as copoliamidas, pode-se notadamente citar PA-11/10.T.

25 Evidentemente, a poliamida semicristalina será escolhida de tal modo que apresenta uma temperatura de fusão compatível com as condições de fabricação e de transformação do material compósito, de acordo com a invenção.

30 A substituição de uma proporção de poliamida por PLA

permite obter um material compósito com matriz poliamida que conserva as notáveis propriedades mecânicas, termomecânicas e de durabilidade da poliamida.

Por outro lado, em comparação com um material exclusivamente formado de poliamida, essa substituição apresenta um real interesse econômico, já que diminui o custo das matérias-primas. Esse interesse econômico é acrescentado ao interesse técnico ligado à limitação da retirada do material.

De maneira mais particularmente vantajosa, pode-se escolher uma poliamida semicristalina que é obtida a partir de monômeros que são, no total ou em parte, renováveis. Em particular, a poliamida poderá ser escolhida dentre a PA-11, PA-10, PA-6.10 e PA-10.10.

A PA-6.10, ou poli-hexametileno sebacamida, é uma poliamida resultante da condensação do hexametileno diamina com o ácido sebácico, enquanto que a PA-10.10, ou polidecametileno sebucanamida, é uma poliamida resultante da condensação da 1,10-decanodiamina com o ácido sebácico.

PA-10, PA-11, PA-6.10, PA-10.10 e PLA sendo polímeros obtidos a partir de monômeros que apresentam, no todo ou em parte, a propriedade de serem renováveis, segundo a norma ASTM D6866, o interesse ecológico da presente invenção é inegável.

Além disso, esse interesse ecológico é reforçado pelo fato de, substituindo-se uma parte de poliamida por PLA, a taxa de emissão de CO₂, que é produzido, quando da fabricação do material compósito, de acordo com a invenção, é diminuída.

O poliácido láctico pode ser formado a partir de

monômeros levógiros (L) e/ou de monômeros dextrógiros (D), a taxa de monômeros (L) e (D) podendo ser qualquer uma.

O poliácido láctico pode evidentemente ser uma mistura de vários PLA. Pode ser uma mistura de PLA levógiro (PLLA), que é formado a partir de monômeros majoritariamente (L) de PLA dextrógiro (PDLA), que é formada a partir de monômeros majoritariamente (D).

Os PLA atualmente disponíveis no comércio podem ser utilizados no âmbito da presente invenção.

De acordo com uma variante, a composição compreende um teor em uma ou várias poliamidas mencionadas acima, compreendido entre 50 % e 90 % em peso, o valor de 50 % em peso estando excluído.

Em uma primeira versão vantajosa da invenção, a composição compreende 50 a 70 % em peso de pelo menos uma poliamida, de preferência escolhida dentre PA-10, PA-11, PA-6.10 e PA-10.10, o valor de 50 % em peso estando excluído.

Em uma segunda versão vantajosa da invenção, a composição compreende de 30 a 50 % em peso de PLA.

Em uma terceira versão vantajosa da invenção, a composição compreende 5 a 15 % em peso de pelo menos um agente compatibilizante.

Em uma versão particularmente vantajosa da invenção, o material compósito é obtido a partir dos seguintes polímeros:

- de 50 (valor excluído) a 70 % em peso de pelo menos uma poliamida, de preferência escolhido dentre PA-10, PA-11, PA-6.10 e PA-10.10;

- de 30 a 50 % em peso de PLA; e

- de 5 a 15 % em peso de pelo menos um agente compatibilizante.

Vantajosamente, o agente compatibilizante é uma poliolefina funcionalizada, compreendendo motivos alfa olefina e motivos escolhidos dentre motivos epóxido, ácido carboxílico e anidrido de ácido carboxílico.

De preferência, a poliolefina funcionalizada é escolhida no grupo constituído por um terpolímero de etileno, de éster acrílico e de anidrido maléico, e um terpolímero de etileno, de metacrilato e de metacrilato de glicidila.

Dentre os terpolímeros mencionados acima, podem-se notadamente utilizar aqueles comercializados, pela sociedade Arkema France, sob a denominação comercial de 15 Lotader®.

Em uma variante da invenção, a composição pode, além disso, compreender fibras, essas fibras podendo ser fibras naturais ou fibras de síntese.

Observou-se que um material compósito, de acordo com a 20 invenção, no qual são introduzidas fibras apresenta uma temperatura de amolecimento sob carga elevada nitidamente melhorada em relação a uma composição que compreende pelo menos uma poliamida e PLA, mas com matriz PLA.

O teor ponderal em fibras está, de maneira vantajosa, 25 compreendido entre 0 e 60 % e, de preferência, compreendido entre 5 e 30 %, da composição total.

Essas fibras podem notadamente ser fibras de vidro, fibras de carbono, fibras de kenaf, fibras de bambu ou ainda fibras de celulose.

30 Em uma outra variante da invenção, a composição pode,

além disso, compreender cargas minerais, tais como o talco ou o carbonato de cálcio.

Outras cargas inorgânicas são consideráveis; nanocargas, como a Montmorillonite ou as nano tubulações de carbono, podem também ser utilizadas.

A adição de fibras ou de cargas minerais permite reforçar notadamente as propriedades mecânicas, tais como o módulo de flexão, o módulo de tração, assim como a rigidez do material compósito, de acordo com a invenção.

Em uma outra variante da invenção, a composição pode, além disso, comportar pelo menos um aditivo escolhido dentre os plastificantes, os modificadores de choques, os corantes, os pigmentos, os azulantes, os anti-oxidantes, os agentes ignífugos, os estabilizantes UV e as poliolefinas não funcionalizadas.

Uma poliolefina não funcionalizada é um homopolímero ou um copolímero de alfa olefinas ou de diolefinas.

A presente invenção se refere também a um processo de fabricação do material compósito que acaba de ser descrito.

De acordo com a invenção, esse processo compreende uma etapa de mistura dos diferentes polímeros, segundo as técnicas classicamente aplicadas no domínio dos polímeros e, notadamente, por composição, por exemplo, por meio de um biparafuso.

Além disso, a presente invenção se refere também à utilização desse material compósito para a fabricação de um objeto assim como a um objeto moldado, injetado, extrudado ou termoformado.

Graças à presença de PLA, observa-se que os objetos fabricados a partir do material compósito, de acordo com a

presente invenção, são de melhor qualidade, notadamente porque apresentam uma superfície aparente desprovida, pelo menos nesse caso de uma observação a olho nu, de cavado de retirada ou "skin marks".

5 A presente invenção vai ser, então, ilustrada por exemplos particulares de realização que vão ser descritos a seguir e que utilizam PA-11 como poliamida. É preciso que esses exemplos não visam, em nenhum caso, a limitar o alcance da presente invenção.

10 EXEMPLO (testes 1 a 8)

No âmbito dos testes 1 a 8, o protocolo operacional de preparo dos materiais compósitos é idêntico, com exceção das proporções ponderais dos polímeros e, se for o caso, cargas (fibras de vidro) utilizadas.

15 O poliácido láctico, ou PLA, utilizado no âmbito dos testes 1 a 8 é comercializado pela Sociedade Natureworks, sob a referência 2002D.

20 A poliamida 11, ou PA-11, utilizada no âmbito dos testes 1 a 8, é comercializada pela Sociedade Arkema France, sob a referência Rilsan® BECNO TL.

O terpolímero utilizado no âmbito dos testes 3, 4, 7 e 8 é um terpolímero de etileno (67 % ponderal), de metacrilato (25 % ponderal) e de metacrilato de glicidila (8 % ponderal), comercializado pela sociedade Arkema France, sob a referência Lotader® AX8900.

As fibras de vidro utilizadas nos testes 7 e 8 apresentam um comprimento de 250 microns, após transformação. Elas são comercializadas pela sociedade Asahi, sob a referência CS FT 692.

30 Nos testes 3 a 8, os diferentes polímeros sob a forma

de granulados e, se for o caso, as fibras de vidro são introduzidos simultaneamente em uma extrudadora bi-parafuso (JSW TX30) para serem misturadas (vazão 15 kg/h, velocidade de rotação 300 rpm, temperatura de 210 °C).

5 As proporções ponderais de cada um dos polímeros e cargas utilizadas nos testes 1 a 8 são dadas na tabela 1 a seguir.

Teste	PA-11 (partes em peso)	PLA11 (partes em peso)	Terpolímero (parte em peso)	Fibras de vidro (partes em peso)
1	100	0	0	0
2	0	100	0	0
3	60	30	10	0
4	20	65	15	0
5	70	30	0	0
6	30	70	0	0
7	18	59	14	9
8	59	18	14	9

Tabela 1

O material compósito obtido na saída de biparafuso se 10 apresenta sob a forma de granulados.

Os granulados formados a partir das composições dos testes 1 a 6 são, então, injetados a uma temperatura de 230 °C em um molde termicamente regulado a uma temperatura de 40 °C. Após uma manutenção durante um período de 30 segundos 15 nesse molde, são obtidos halteres correspondentes aos critérios da norma ASTM1.

Os halteres obtidos são, então, submetidos a diferentes testes que, salvo indicação contrária, foram feitos à temperatura ambiente, de maneira a determinar as 20 seguintes características:

- a retirada longitudinal foi medida no sentido do comprimento do haltere. Esse primeiro critério permite apreender qualitativamente o estado de superfície dos halteres, em particular a presença visível ou não de "sink marks": quando menor for a retirada, menos os "skin marks" serão pronunciados;

- o módulo de tração e o alongamento à ruptura foram medidos, utilizando-se uma máquina de tração equipada com um extensômetro (segundo ASTM D638), a 1 mm/min e 50 mm/min, respectivamente. Esse segundo critério permite avaliar as propriedades mecânicas últimas dos halteres;

- para a hidrólise, os halteres foram imersos durante 5 dias em um reservatório formado contendo água desionizada regulada em 80 °C. Esse terceiro critério, combinado ao precedente, permite avaliar a resistência à hidrólise e, por conseguinte, a durabilidade dos halteres.

As medidas obtidas foram reunidas na tabela 2 abaixo:

Teste	1	2	3	4	5	6
Retirada longitudinal (%)	1,0%	0,26%	0,57%	0,36%	0,62%	0,32%
Módulo de tração (MPa)	1000	2600	170	1950	1500	2300
Alongamento à ruptura	280%	8%	260%	72%	260%	150%
Alongamento à ruptura após hidrólise (%)	280%	<1%	260%	<1%	260%	<1%

Tabela 2

Os halteres dos testes 3 e 5 obtidos, cada um, a partir de um material compósito, de acordo com a presente

invenção, são mais dúcteis e mais resistentes à hidrólise que o haltere do teste 2, obtido a partir do único PLA, tendo uma retirada longitudinal menor e um módulo de tração mais elevado do que o haltere do teste 1 obtido a partir da 5 única PA-11.

Além disso, os halteres dos testes 3 e 5 com matriz PA-11 apresentam propriedades mecânicas e de durabilidade nitidamente melhoradas em relação, respectivamente, aos halteres dos testes 4 e 6 com matriz PLA.

10 Os halteres dos testes 3 e 5, obtidos a partir de materiais compósitos, de acordo com a invenção, conjugam, portanto, as vantagens dos polímeros que os constituem.

Os granulados formados a partir das composições dos testes 7 e 8 são injetados, a uma temperatura de 210 °C em 15 um molde termicamente regulado a uma temperatura de 80 °C. Após um resfriamento de uma duração de 40 segundos nesse molde, são obtidas barras, respondendo aos critérios da norma ISO 75.

TESTE	7	8
HDT 0,45 Mpa ISO 75 (°C)	56	171
Desmoldagem	Difícil	Fácil

Tabela 3

20 A tabela 3 mostra que a temperatura de amolecimento sob esforço (*Heat Distortion Temperature* HDT medida, segundo a norma ISO 75) é nitidamente mais elevada para a liga 8, de acordo com a invenção. Foi por outro lado anotado que a desmoldagem é mais fácil para o teste 8.

25 O material compósito, de acordo com a invenção, pode evidentemente ser utilizado para a fabricação de objetos,

tais como os bens de consumo indicado antes. A título não limitativo, pode-se citar a fabricação de objetos moldados, de objetos injetados, de objetos extrudados ou de objetos termoenformados. Estes podem se apresentar sob a forma de
5 películas, placas, tubulações, etc.

REIVINDICAÇÕES

1. Material compósito obtido a partir de uma composição caracterizado por compreender:

- de 50 (excluído) a 90 % em peso, vantajosamente de 5 50 (excluído) a 70 % em peso, de pelo menos uma poliamida;
- de 10 a 50 % em peso, vantajosamente de 30 a 50 % em peso, de poliácido láctico (PLA); e
- de 0 a 30 % em peso, vantajosamente de 5 a 15 % em peso, de pelo menos um agente compatibilizante.

10 2. Material compósito, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da poliamida ser uma poliamida semicristalina, de preferência escolhida dentre PA-10, PA-11, PA-6.10 e PA-10.10.

15 3. Material compósito, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato do agente compatibilizante ser uma poliolefina funcionalizada, compreendendo alfa olefina e motivos escolhidos dentre motivos epóxido, ácido carboxílico e anidrido de ácido carboxílico.

20 4. Material compósito, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato da poliolefina funcionalizada ser escolhida no grupo constituído por:

- um terpolímero de etileno, de éster acrílico e anidrido maléico; e
- um terpolímero de etileno, de metacrilato e de 25 metacrilato de glicidila.

5. Material compósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizado pelo fato da composição compreender ainda fibras naturais ou de síntese.

30 6. Material compósito, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato das fibras serem fibras de

vidro.

7. Material compósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6; caracterizado pelo fato da composição compreender ainda pelo menos um aditivo escolhido dentre os plastificantes, os modificadores de choques, as poliolefinas não funcionalizadas, os corantes, os pigmentos, os azulantes, os antioxidantes e os estabilizantes UV.

8. Processo de fabricação do material compósito de qualquer das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caracterizado por compreender uma etapa de mistura dos diferentes polímeros por composição, por exemplo, por meio de um biparafuso.

9. Utilização do material compósito de qualquer uma reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caracterizado por ser para a fabricação de objetos, notadamente de objetos moldados, injetados, extrudados ou termoformados.

10. Objeto, notadamente objeto moldado, objeto injetado, objeto extrudado ou objeto termoformado, caracterizado por ser obtido a partir da utilização do material compósito de qualquer das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7.

RESUMO

MATERIAL COMPÓSITO À BASE DE POLIAMIDA E DE POLIÁCIDO LÁCTICO, PROCESSO DE FABRICAÇÃO E A RESPECTIVA UTILIZAÇÃO

A presente invenção se refere a um material compósito obtido a partir de uma composição que comprehende: de 50 (excluído) a 90 % em peso de pelo menos uma poliamida; de 10 a 50 % em peso de poliácido láctico (PLA); e de 0 a 30 % em peso de pelo menos um agente compatibilizante. A presente invenção se refere também a um processo de fabricação desse material compósito e à respectiva utilização.