



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

**(11) PI 0602097-6 B1**

**(22) Data do Depósito:** 25/05/2006

**(45) Data de Concessão:** 04/04/2017



**(54) Título:** PROCESSO DE CONFECÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIAMIDAS COM FIBRAS NATURAIS E COMPÓSITOS DE POLIAMIDAS COM FIBRAS NATURAIS

**(51) Int.Cl.:** C08J 5/04; C08L 77/00; C08L 77/02

**(52) CPC:** C08J 5/045, C08L 77/00, C08L 77/02, C08J 2377/00

**(73) Titular(es):** UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP. SABIC INNOVATIVE PLASTICS SOUTH AMERICA - INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE PLÁSTICOS LTDA.

**(72) Inventor(es):** MARCO-AURÉLIO DE PAOLI; KAREN KELY GODOI FERMOSELLI; MÁRCIA APARECIDA DA SILVA SPINACÉ

"PROCESSO DE CONFECÇÃO DE  
COMPÓSITOS DE POLIAMIDAS COM FIBRAS NATURAIS E COMPÓSITOS DE  
POLIAMIDAS COM FIBRAS NATURAIS"

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente patente de  
Privilégio de Invenção tem por objetivo a obtenção, por  
extrusão/injeção, de um compósito de poliamidas, como a  
poliamida-6, reforçada com fibras naturais.

Com isto, um dos objetivos da  
10 presente patente é substituir fibras de materiais  
inorgânicos, como por exemplo a fibra de vidro, por fibras  
de materiais orgânicos, como por exemplo a fibra de Curauá,  
em compósitos de poliamidas.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

15 O uso de fibras sintéticas como  
reforço em polímeros vem sendo feito pela indústria para  
obtenção de materiais com melhor desempenho mecânico. Porém,  
elas têm grande poder de abrasão acarretando desgaste nos  
equipamentos utilizados para seu processamento, além do fato  
20 delas não serem degradáveis por exposição ao meio ambiente.

Existe um crescente interesse  
no uso de fibras naturais como reforço em compósitos com  
matrizes termoplásticas [M. Palabiyik, S. Bahadur. *Wear*, 253  
(2002) 369-376.], [J. J. Rajesh, J. Bijwe, U. S. Tewari.  
25 *Journal of Materials Science* 36 (2001) 351-356.], [S.-H. Wu,  
F.-Y. Wang, C.-C. M. Ma, W.-C. Chang, C.-T. Kuo, H.-C. Kuan,  
W.-J. Chen. *Materials Letters* 49 (2001) 327-333.], [A. G.  
Pedroso, L. H. I. Mei, J. A. M. Agnelli, D. S. Rosa. *Polymer*

Testing, 18 (1999) 211-215.], [A. G. Pedroso, L. H. I. Mei, J. A. M. Agnelli, D. S. Rosa. *Polymer Testing*, 21 (2002) 229-232.], [S.V. Joshi, L.T. Drzal, A. K. Mohanty, S. Arora.], [M. A. Silva Spinacé, K. K. G. Fermoselli, M.-A. De Paoli, *PPS 2004 Americas Regional Meeting, 2004 Proceedings*, Florianópolis, S.C., Brasil, 48-49.] e [A. L., Leão, R. Rowell, N. Tavares, *Sci. Technol. Polym. Adv. Mater*, (1998) 756.].

Este interesse é devido ao seu baixo custo e a algumas vantagens, tais como: são atóxicas, obtidas de fontes renováveis, recicláveis, biodegradáveis, têm baixa densidade, boas propriedades mecânicas e baixa abrasividade aos equipamentos de processamento quando comparadas às fibras inorgânicas. Além disso, a produção de fibras inorgânicas, como fibra de vidro por exemplo, requer uma grande quantidade de energia, aumentando ao seu impacto no meio ambiente. No entanto, a natureza hidrofílica das fibras naturais influencia nas propriedades de adesão devido às fracas interações interfaciais entre a fibra e a matriz polimérica, afetando, as propriedades mecânicas do compósito. Uma forma de melhorar a adesão da fibra com a matriz polimérica é através da modificação da superfície da fibra por métodos físicos e/ou químicos ou pela utilização de agentes de acoplamento. Atualmente, diferentes fibras naturais vêm sendo estudadas para a obtenção destes compósitos. Entre elas destaca-se a fibra extraída das plantas pertencentes à família das bromeliáceas que são encontradas na região Amazônica. Estas espécies não exigem solos de grande fertilidade, podendo ser plantadas em

solos de textura arenosa, mas com alto teor de matéria orgânica. Um exemplo deste tipo de planta é o Curauá (Ananás erectifolius do gênero L.B Smith) que já foi considerada substituta ideal da fibra de vidro para algumas  
5 aplicações, pois apresenta menor densidade, custo e abrasividade aos equipamentos de processamento, comparado às fibras de vidro.

#### BREVE DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

Com base no estado da técnica e  
10 visando otimizar o mesmo, foi desenvolvida a presente patente de Privilégio de Invenção.

A presente invenção prevê o fato de se utilizar uma fibra natural para se obter um compósito com propriedades mecânicas próximas a um obtido  
15 com cargas inorgânicas através de um processo contínuo como a extrusão e da moldagem por processo de injeção.

O processo ora tratado permite a obtenção, através de injeção, de produtos acabados com características dimensionais precisas e complexas.

20 A fibra natural preferencialmente usada é a fibra natural de Curauá, a qual apresenta propriedades similares à fibra de vidro.

O fato do compósito com fibra natural de Curauá apresentar propriedades mecânicas  
25 adequadas aliadas a uma menor densidade que o compósito com carga inorgânica é interessante para a indústria automotiva pois os veículos fabricados com peças mais leves consomem menos combustível.

O compósito em questão também pode ser aplicado na construção civil.

#### BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A presente patente de  
5 Privilégio de Invenção será pormenorizadamente descrita com base nas figuras abaixo relacionadas, nas quais:  
as figuras 1A e 1B ilustram um exemplo de produto acabado, sendo este produto uma peça de indústria automobilística moldado por injeção usando o  
10 compósito de poliamidas com fibras naturais ora tratado. O aspecto e acabamento da peça e o seu desempenho demonstram que é possível fabricar um produto acabado por moldagem injeção, usando fibra natural como  
15 reforço.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Conforme acima descrito, a presente patente de Privilégio de Invenção apresenta dois objetos, sendo eles o processo de confecção de compósitos de  
20 poliamidas com fibras naturais e os compósitos de poliamidas com fibras naturais propriamente ditos.

- O processo de confecção de compósitos de poliamidas com fibras naturais

Para a confecção dos compósitos  
25 de poliamidas, preferencialmente poliamida-6, com fibras naturais, preferencialmente fibra de Curauá, utiliza-se:

- (A) Fibras naturais na forma bruta, ou seja, sem lavagem, secagem e tratamento superficial; e

(B) Fibras naturais secas por 1,5 h a 100° C em estufa convencional sem tratamento superficial.

O processo de confecção de compósitos de poliamidas com fibras naturais compreende as seguintes etapas:

1) Preparação das fibras naturais. Esta etapa prevê as seguintes sub etapas:

1.1) As fibras naturais, tanto na forma A quanto na forma B, são moídas em moinho de facas até obtenção de comprimento médio entre 0,1 a 15 mm;

1.2) As fibras naturais, já moídas, são tratadas superficialmente com plasma a frio de O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub> em um reator de quartzo;

1.3) As fibras são tratadas durante um intervalo de 30 minutos até 2 horas em solução 10 % em massa de NaOH (solução com valor de pH aproximadamente igual a 5,0), lavadas uma vez com água da rede de abastecimento, e uma vez com água destilada (com valor de pH aproximadamente igual a 6,0); e

1.4) Posteriormente, as fibras são secas em estufa a 100° C por 2 h.

2. Confecção dos compósitos de poliamidas com fibras naturais. Esta etapa prevê as seguintes sub-etapas:

2.1) Separar a quantidade de fibras naturais a serem utilizadas;

2.2) Homogeneizar as fibras naturais previamente preparadas com as matrizes poliméricas; e extrusar o compósito obtido na sub-etapa 2.2.

Cabe salientar que a quantidade de fibras utilizadas é de 10 a 50 % em massa de fibras moídas em relação à massa das matrizes poliméricas utilizadas.

O método de tratamento da fibra natural que produz o compósito com melhor desempenho é o tratamento com plasma de oxigênio.

As matrizes poliméricas utilizadas são: poliamida-6 sem nenhuma modificação e/ou poliamida-6 contendo cerca de 1 a 10 % em massa do elastômero poli(etileno-co-propileno-co-dieno) funcionalizado com anidrido maleico (EPDM-g-AM).

A extrusão do compósito obtido na sub-etapa 2.2 deve ocorrer em extrusoras do tipo mono-rosca ( $L/D = 30$ ,  $D = 32$  mm) ou dupla-rosca ( $L/D = 13$ ,  $D = 29$  mm, co-rotatória, interpenetrante, rosca com perfil segmentado), usando rotação entre 50 a 300 rpm e perfil de temperatura entre 200 e 250° C.

Os compósitos extrusados são, posteriormente, picotados e moldados por injeção em injetora, usando-se perfil de temperatura entre 200 e 260° C.

- Os compósitos de poliamidas com fibras naturais.

Os compósitos obtidos a partir do processo acima detalhado foram, para efeito de testes, injetados, e a partir desta injeção foram obtidos corpos de prova.

Os corpos de prova obtidos foram utilizados em ensaios de tração, flexão, impacto, temperatura de distorção térmica (HDT) e densidade.

Os corpos-de-prova foram caracterizados usando normas ASTM através de ensaios de tração (ASTM D 638-02), flexão (ASTM D 790-02), impacto (ASTM D 256-02), HDT (ASTM D 648-98c) e densidade (ASTM D 5 792-00).

Os resultados dos ensaios mecânicos de tração para os compósitos demonstraram que a adição da fibra natural tratada ou não, atua como um reforço para a poliamida-6, pois a adição (20 wt %) promove um 10 aumento de até 300 % no módulo sob tração e 80 % na tensão na força máxima.

Os valores das propriedades mecânicas e HDT descritas a seguir se referem aos três compósitos com 80 wt % de poliamida-6 e 20 wt % de fibra de 15 Curauá, talco ou fibra de vidro, respectivamente. Os valores de tensão na força máxima ( $\sigma_{\text{máx.}}$ ) e módulo de Young sob tração (E), obtidos foram 80 ( $\pm 1$ ), 73 ( $\pm 1$ ), 101 ( $\pm 1$ ) MPa; e 5,1 ( $\pm 0,4$ ), 6,7 ( $\pm 0,6$ ) e 6,5 ( $\pm 0,5$ ) GPa, respectivamente. Os valores de resistência ao impacto tipo 20 Izod com entalhe para os três compósitos descritos acima foram: 9 ( $\pm 1$ ), 9 ( $\pm 2$ ) e 7 ( $\pm 1$ ) J m<sup>-1</sup>, respectivamente, e para as medidas de resistência ao impacto sem entalhe foram de 35 ( $\pm 2$ ), 58 ( $\pm 3$ ) e 32 ( $\pm 4$ ) J m<sup>-1</sup>, respectivamente. Os valores medidos de tensão na força máxima foram: 116 ( $\pm 2$ ), 25 114 ( $\pm 2$ ), 160 ( $\pm 5$ ) MPa, respectivamente. Os valores medidos para o módulo de Young sob flexão foram: 3,7 ( $\pm 0,1$ ), 4,4 ( $\pm 0,1$ ) e 5,0 ( $\pm 0,1$ ) GPa, respectivamente. Os valores de HDT usando tensão de 1,82 MPa para estes

compósitos foram: 186 ( $\pm 10$ ), 110 ( $\pm 4$ ), e 194 ( $\pm 1$ ) °C, respectivamente; e usando a tensão de 0,45 MPa foram: 217 ( $\pm 1$ ), 206 ( $\pm 4$ ), e 214 ( $\pm 1$ ) °C, respectivamente. As densidades obtidas para este três compósitos foram: 1,18 ( $\pm 0,01$ ); 1,27  
5 ( $\pm 0,01$ ) e 1,27 ( $\pm 0,01$ ) g cm<sup>-3</sup>, respectivamente.

O método de tratamento da fibra de Curauá que produz o compósito com melhor desempenho é o tratamento com plasma de oxigênio. Porém, o compósito preparado com a fibra de Curauá  
10 sem tratamento e poliamida-6 sem secagem prévia apresenta um desempenho comparável à poliamida-6 carregada com talco. Para os compósitos preparados com Fibra de Curauá tratada, os resultados de desempenho são superiores aos respectivos compósitos utilizando-se talco como carga  
15 e as propriedades mecânicas específicas são comparáveis aos compósitos feitos com fibras de vidro. Tanto os valores de resistência ao impacto, quanto os de HDT são comparáveis aos compósitos contendo fibra de vidro.

20 As micrografias óptica e eletrônica de varredura mostraram uma boa distribuição, dispersão e adesão da fibra na matriz.

A análise de viscosidade intrínseca da poliamida-6, da poliamida-6 com aditivos  
25 estabilizantes e sem fibras processada e injetada e dos corpos-de-prova injetados dos compósitos com 20 wt % de fibra de Curauá foram:  $\eta = 96,59$  ( $\pm 0,23$ ),  $\eta = 98,02$  ( $\pm 0,66$ ) e  $\eta = 97,47$  ( $\pm 3,03$ ) mL g<sup>-1</sup>, respectivamente. Portanto,

verificou-se que não há degradação da matriz de poliamida-6 durante o processamento com ou sem fibra de Curauá.

A fim de avaliar o acabamento e a aparência, foi injetada uma peça usando um molde fornecido por empresa de auto-peças, que é usado para produzir peças de poliamida-6 reforçadas com fibra de vidro, conforme mostram as figuras 1A e 1B.

As figuras 1A e 1B mostram o produto acabado moldado por injeção usando a matéria prima descrita neste relatório técnico. O aspecto e acabamento da peça reforçada com fibra de Curauá são superiores aos das peças produzidas com poliamida-6 reforçada com fibra de vidro. O desempenho da peça em ensaios padrão da indústria automobilística demonstra que é possível fabricar um produto acabado por moldagem por injeção, usando fibra natural como reforço. Esta Fibra é uma matéria prima de fonte renovável e biodegradável para ser aplicada na indústria automobilística, construção civil, etc.

A descrição acima da presente invenção foi apresentada com o propósito de ilustração e descrição. Além disso, a descrição não tenciona limitar a invenção à forma aqui revelada. Em consequência, variações e modificações compatíveis com os ensinamentos acima e a habilidade ou conhecimento da técnica relevante, estão dentro do escopo da presente invenção.

As modalidades acima descritas tencionam melhor explicar os modos conhecidos para a prática da invenção e para permitir que os técnicos na área utilizem

à invenção em tais, ou outras, modalidades e com várias modificações necessárias pelas aplicações específicas ou usos da presente invenção. É a intenção que a presente invenção inclua todas as modificações e variações da mesma,  
5 dentro do escopo descrito no relatório.

REIVINDICAÇÕES

1. "PROCESSO DE CONFECÇÃO DE  
COMPÓSITOS DE POLIAMIDAS COM FIBRAS NATURAIS", caracterizado  
pelo fato de utilizar: (A) fibras naturais na forma bruta e  
5 (B) fibras naturais secas por 1,5 h a 100° C em estufa  
convencional sem tratamento superficial; o processo de  
confecção de compósitos de poliamidas com fibras naturais  
compreende as seguintes etapas: (1) preparação das fibras  
naturais e (2) confecção dos compósitos de poliamidas com  
10 fibras naturais; a etapa (1) prevê as seguintes sub etapas:  
(1.1) as fibras naturais, tanto na forma A quanto na forma B,  
são moídas em moinho de facas até obtenção de comprimento  
médio entre 0,1 a 15 mm; (1.2) as fibras naturais, já moídas,  
são tratadas superficialmente com plasma a frio de O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub> em  
15 um reator de quartzo; (1.3) as fibras são tratadas em solução  
10 % em massa de NaOH, lavadas uma vez com água da rede de  
abastecimento, e uma vez com água destilada; e (1.4)  
posteriormente, as fibras são secas em estufa a 100° C por 2  
h; a etapa (2) prevê as seguintes sub etapas: (2.1) separar a  
20 quantidade de fibras naturais a serem utilizadas; (2.2)  
homogenizar as fibras naturais previamente preparadas com as  
matrizes poliméricas; e (2.3) extrusar o compósito obtido na  
sub etapa (2.2).

2. "PROCESSO DE CONFECÇÃO DE  
25 COMPÓSITOS DE POLIAMIDAS COM FIBRAS NATURAIS", conforme o  
reivindicado em 1, caracterizado pelo fato de que, na sub  
etapa (1.2) o reator de quartzo possui fonte de RF de 13,56  
MHz, potência de 30 W e pressão de  $4 \times 10^{-2}$  Torr por 15 min;



7. "COMPÓSITOS DE POLIAMIDAS COM FIBRAS NATURAIS", prevê um compósito formado por 80 % em peso de poliamida-6 e 20 % em peso de fibra de Curauá, caracterizado pelo fato de possuir densidade aproximada de  $1,18 \text{ g cm}^{-3}$ .

5 8. "COMPÓSITOS DE POLIAMIDAS COM FIBRAS NATURAIS", caracterizados pelo fato de possuírem um aumento de até 300 % no módulo sob tração e 80 % na tensão na força máxima.

10 9. "COMPÓSITOS DE POLIAMIDAS COM FIBRAS NATURAIS", caracterizados pelo fato de serem aplicáveis em indústrias automobilísticas e indústrias de construção civil.

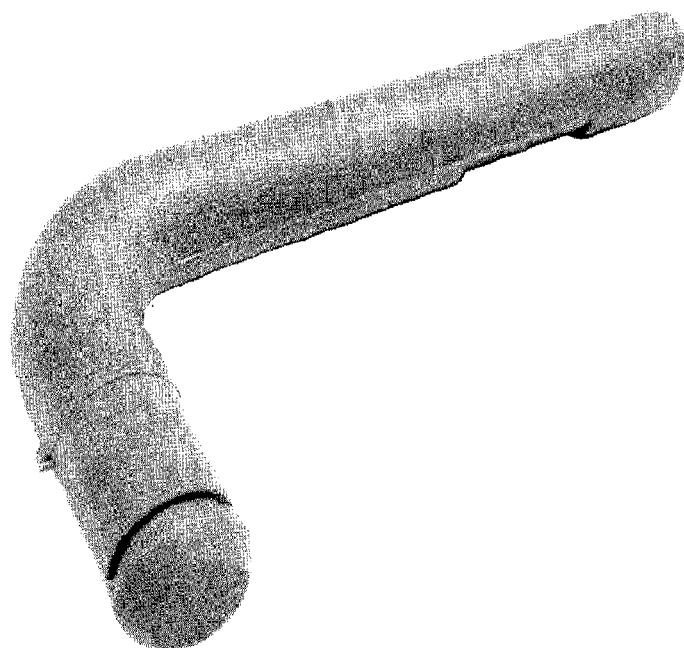


FIG. 1A

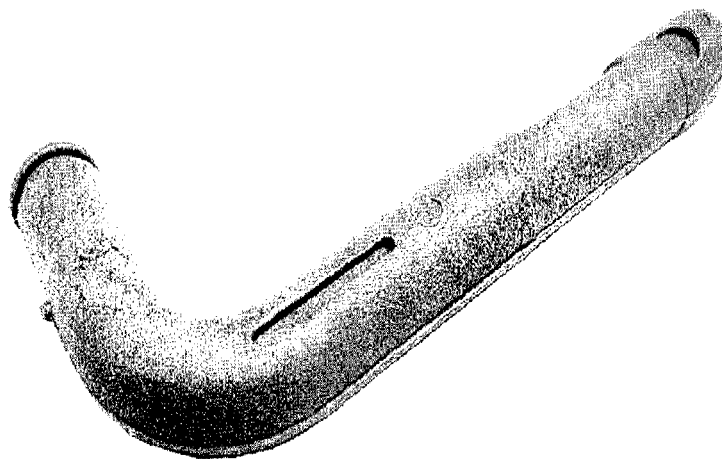


FIG.1B