



(10) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 90494 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)
B29C047/06 A B29C067/14 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1989.05.08	(73) <i>Titular(es):</i> ATOCHEM LA DÉFENSE 10 - 4 & 8, COURS MICHELET 92800 PUTEAUX FR
(30) <i>Prioridade:</i> 1988.05.09 FR 88 06220	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1989.11.30	(72) <i>Inventor(es):</i> MICHEL GLEMET FR BERNARD GOURDON FR MICHEL LOTTIAU FR
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 04/94 1994.04.13	(74) <i>Mandatário(s):</i> ANTÓNIO LUÍS LOPES VIEIRA DE SAMPAIO RUA DE MIGUEL LUPI 16 R/C 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE RESINAS TERMOPLÁSTICAS REFORÇADAS COM FIBRAS COMPRIDAS

(57) *Resumo:*

[Fig.]

P. N. n.º 90.494

4.

ATOCHEM
=====

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE RESINAS TERMO-
PLÁSTICAS REFORÇADAS COM FIBRAS COMPRIDAS"

A presente invenção diz respeito a um processo para a fabricação de resinas termoplásticas reforçadas com fibras compridas. O processo consiste em impregnar intimamente cada fibra com um polímero termoplástico de molhagem antes de se revestir as fibras com um polímero termoplástico compatível com o polímero termoplástico de molhagem. A impregnação íntima de cada fibra consiste em impregnar mechas ("rovings") com polímero termoplástico de molhagem numa fieira de alimentação com cabeça em esquadria. Os "rovings" impregnados são retomados à saída da fieira de conformação por uma segunda fieira igualmente com alimentação em cabeça de esquadria, onde eles são revestidos com um polímero termoplástico compatível com o polímero termoplástico de molhagem.

Sabe-se como reforçar a resina termoplástica com fibras longas. A maneira mais fácil consiste em revestir por extrusão mechas de fibras ou "rovings" com resinas termoplásticas. No entanto, põe-se um problema, descrito e particularmente resolvido na patente de invenção britânica número 1.094.439, que resulta da má aderência às fibras de certas resinas termoplásticas, tais como as poli-olefinas. Remedeia-se este inconveniente impregnando as fibras, antes do seu revestimento com a resina termoplástica escolhida, com um polímero termoplástico de molhagem, tal como uma poli-olefina modificada por enxertamento com um ácido policarboxílico etilenicamente insaturado. No entanto,

os métodos de impregnação são pouco satisfatórios, consistindo o mais realista em fazer passar as fibras em contínuo numa solução de polímero de molhagem antes do revestimento final. Além de haver o risco de deixar no material vestígios de dissolvente, o processo é pouco prático e oneroso pois requer uma manipulação inoportuna de dissolvente.

Na patente de invenção norte-americana número 3.993.726, descreve-se um processo de fabricação em contínuo de artigos de resina termoplástica reforçada com fibras de vidro compridas. De acordo com a técnica descrita, o "roving" é impregnado com uma mistura de resina termoplástica de molhagem e de resina termoplástica a reforçar, numa fieira com cabeça em esquadria alimentada por uma máquina de extrusão.

A impregnação das fibras faz-se espalhando as fibras do "roving" na fieira e fazendo passar as mencionadas fibras e a mistura termoplástica por uma zona de embatimento para fazer penetrar bem a matéria plástica em cada fibra. Este sistema é pouco satisfatório porque o polímero de molhagem diluído no outro polímero perde a maior parte da sua eficácia.

De acordo com o processo da presente invenção, é possível reforçar com fibras o máximo de resina termoplástica utilizando o mínimo de resina de molhagem, graças a um método simples de distribuição máxima da citada resina de molhagem através das fibras dos "rovings". O processo consiste em fazer passar, numa primeira fase, os "rovings", depois de as fibras terem sido cuidadosamente espalhadas, através de uma fieira alimentada, de cabeça em esquadria, com resina termoplástica de molhagem. Após a impregnação das fibras, os "rovings" passam, numa segunda fase,

4.

através de uma segunda fieira, igualmente de cabeça em esquadria, alimentada com a resina termoplástica de revestimento, compatível com a resina termoplástica de molhagem.

Numa primeira fase, os "rovings", antes da sua passagem através da fieira de impregnação, são espalhados de maneira e escalonar sensivelmente lado a lado cada uma das fibras do "roving". Os "rovings" encontram-se, neste caso, sob a forma de toalha ou de fita constituída por uma sucessão de fibras individuais contínuas e paralelas. Para realizar este alinhamento das fibras espalhando o "roving", introduzem-se os "rovings" na fieira de impregnação alimentada com polímero termoplástico de molhagem fundido antes de as ter feito passar por, pelo menos, uma chicana de uma zona de embatimento que, forçando o "roving", provoca o escalonamento das fibras que o constituem. A toalha ou a cinta assim formada é em seguida impregnada com a resina termoplástica de molhagem e puxada, antes da fieira de conformação, por um novo sistema de embatimento formado por chicanas sensivelmente paralelas à primeira ou às primeiras. Neste sistema, a toalha ou a cinta impregada com a resina termoplástica de molhagem passa em pelo menos duas chicanas opostas e paralelas uma em relação à outra. Nestas condições, o conjunto das fibras impregnadas com resina termoplástica de molhagem é, na primeira chicana, esmagado sobre uma das suas faces forçando a resina a infiltrar-se no estado fundido entre as fibras para passar para a face oposta. Produz-se o efeito inverso quando o conjunto das fibras impregnadas entra em contacto com a chicana oposta. Este sistema de embatimento antes e depois do contacto com o polímero termoplástico de molhagem permite a impreg-

nação individual das fibras com um mínimo de polímero.

As fibras impregnadas passam finalmente através de uma fieira de conformação permitindo realizar cintas ou varetas.

A Figura 1 anexa representa esquematicamente o equipamento desta primeira fase, constituído por um sistema de embatimento (1) antes da impregnação, que dispõe eventualmente de uma tomada de vácuo; por (2), a fieira de impregnação ligada a uma máquina de extrusão, não representada; por (3), o sistema de embatimento de impregnação da fibras e por (4) a fieira de conformação.

A saída da fieira de conformação, as fibras impregnadas com resina com resina termoplástica de molhagem são, na segunda fase, revestidas com a resina termoplástica a reforçar. Para realiza esta operação, as fibras contínuas impregnadas com a resina termoplástica de molhagem a uma temperatura de preferência, cerca de de 40°C superior a temperatra de fusão da referida resina de molhagem passam através de uma fieira com cabeça em esquadria clássica, tal como a utilizada no revestimento de fios ou de cabos. Esta fieira é alimentada com resina termoplástica destinada a ser reforçada com fibras e fica sensivelmente no alinhamento da fieira de conformação do sistema de embatimento. A saída da fieira, as cintas ou varetas são granuladas. Estes granulados com fibras compridas, isto é, cujo comprimento das fibras corresponde à do granulado, são particularmente apropriadas para a injeção, a compressão e a transferência por extrusão.

As fibras contínuas impregnadas com a resina de molhagem saem da fieira de conformação, encontrando-se a resina

4.

de molhagem no estado fundido. Elas são arrefecidas, de preferência, em contacto com o ar ambiente antes de penetrarem na segunda fieira alimentada com resina de revestimento. Antes de penetrarem nesta fieira, as fibras contínuas impregnadas com resina de molhagem estão, em geral, a uma temperatura compreendida entre 40 e 80°C.

A distância entre a fieira de conformação das fibras impregnadas com resina termoplástica de molhagem e a fieira de revestimento depende das características térmicas da resina da resina empregada. Esta distância depende igualmente da velocidade de extracção do material submetido a extrusão. Esta distância deve, de preferência, ser tão reduzida quanto possível e, de maneira prática, encontra-se habitualmente compreendida entre 0,5 e 4 metros.

As relações entre as massas de polímero de molhagem e de polímero usual de revestimento dependem da taxa mássica de fibras que se pretende no final. Habitualmente, os materiais finalmente obtidos contêm entre 20 e 40 % em massa de fibras. Nestas condições, as fibras contínuas impregnadas somente com a resina de molhagem compreendem habitualmente cerca de 70 a 75 % em massa de fibras para 30 a 25 % de polímero de molhagem. Finalmente, os materiais obtidos possuem composições mássicas de cerca de 20 a 40 % de fibras, 8 a 17 % de polímero de molhagem, 72 a 43 % de polímero corrente de revestimento.

As fibras contínuas que servem para reforçar as resinas termoplásticas são conhecidas. São fibras orgânicas ou minerais. A título de exemplo, podem citar-se os "rovings" de fibras de vidro, de sílica, de carbono ou ainda de aramida.

Como se precisou anteriormente, o polímero termoplástico de molhagem deve ser compatível com o polímero termoplástico de revestimento. Esta compatibilidade é uma característica, muito embora seja bem conhecida dos especialistas no assunto e de importância prática considerável, cuja definição científica nunca foi dada de maneira completamente satisfatória. Sem entrar nos pormenores muito controversos da miscibilidade recíproca parcial dos polímeros considerados, admite-se aqui que os dois polímeros são compatíveis se for possível misturá-los de maneira a obter uma matéria que apresenta um comportamento mecânico vizinho ou superior ao da mais fraca dos dois. De acordo com esta definição a título de exemplo, os pares:

- polietileno de alta densidade enxertado - polietileno de baixa densidade;
- polietileno de alta densidade enxertado - copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA);
- EVA enxertado - policloreto de vinilo;
- polipropileno enxertado - polipropileno;
- copolímero sequenciado poli-(eteramida) - poliamida;
- poliamida funcionalizada (por exemplo, alfa, ômega-diaminas, alfa, ômega-diácidos, alfa-amina-ômega-ácido, monoamina) -
- poliamida;
- EVA modificado - EVA ou polietileno de baixa densidade (PEbd);
- polietileno de baixa densidade linear (PEbd1) enxertado -
- PEbd1 ou PEbd;

são compatíveis enquanto um homopolímero de cloreto de vinilo e um homopolímero de estireno são incompatíveis.

Entende-se por "polímero termoplástico de molhagem" um polímero que permite aumentar a superfície de contacto íntima fibra - polímero, desempenhando assim um papel de agente de acoplamento. Os papéis dos agentes de acoplamento são explicados em "Polymer Engineering Composite", M. O. W. Richardson - - Appl. Sc. Publ., 1977, sendo os mais conhecidos os organosilanos.

O polímero termoplástico de molhagem é habitualmente escolhido entre os polímeros de baixa viscosidade ou ainda entre os polímeros cuja polaridade é aumentada em relação aos polímeros correspondentes de origem.

O polímero de baixa viscosidade é, de preferência, um polímero cuja viscosidade de fusão ($\theta_f + 40^\circ\text{C}$) é no máximo igual à de um polipropileno de índice de fluidez igual a 20 (Melt Index) a 230°C sob 2,16 quilogramas, determinado de acordo com a Norma ASTM D 1328.

Entre os polímeros de baixa viscosidade, podem citar-se: os polímeros modificados por degradação peroxídica, como no caso, por exemplo, de polipropileno, poliamida, poliestireno ou ainda os polímeros que resultam da poli-adição de um oligómero de poliamida funcionalizado com um co-reagente, tal como, por exemplo, um poli-epóxido ou um poliisocianato ou por um oligómero de polipropileno funcionalizado com um co-reagente, tal como, por exemplo, um poliéster-diol, o polibutadieno di-hidroxiado ou uma poliamida-alfa, ómega-diamina. Estes polímeros de baixa viscosidade são também obtidos a partir de poli-ésteres saturados, tais como politereftalato de butileno (PBT) ou politereftalato de etileno (PET), cujas cadeias são cortadas por

L

degradação controlada de maneira a obter-se um oligómero funcional. Esta formação de oligómero funcional realiza-se por malaxagem a quente do poliéster saturado na presença de diamina e, mais particularmente, de dodecanodiamina.

Entre os polímeros cuja polaridade é aumentada em relação aos polímeros correspondentes de origem, preferem-se os polímeros que possuem sítios polares eventualmente reactivos. Os polímeros que possuem sítios polares são geralmente polímeros modificados quer por enxertamento quer por sequenciação a partir, por exemplo, de anidrido maleico, de ácido acrílico, de acetato de vinilo no caso do polietileno, de polipropileno ou dos copolímeros, ou ainda mais geralmente a partir de compostos que fornecem, por exemplo sítios polares do tipo cetona, aldeído, ácido éster, ciano, amina, etc.

Entre os polímeros modificados por enxertamento ou sequenciação particularmente recomendados, podem citar-se o polipropileno enxertado, tal como polipropileno enxertado com anidrido maleico ou ácido acrílico; o poli-(etileno/acetato de vinilo) como tal ou enxertado com anidrido maleico; o polietileno de alta densidade enxertado, tal como o polietileno de alta densidade enxertado com ácido acrílico ou com anidrido maleico; o polietileno de baixa densidade linear enxertado, tal como polietileno de baixa densidade linear enxertado com ácido acrílico ou anidrido maleico; os copolímeros sequenciados de poli-(eteramida).

Certos polímeros de molhagem podem ser directamente preparados por enxertamento ou degradação controlada realizada in situ na fase de impregnação dos "rovings". Para fazer isso, fazem-se reagir os constituintes, polímero, agente de degradação e

mais eventualmente agente de enxertamento, no estado fundido, na máquina de extrusão que alimenta a fieira de impregnação. No caso de uma degradação por via peroxídica, aqueles que possuem uma duração de semi-vida, à temperatura de reacção habitualmente compreendida entre 180 e 250°C, inferior ou igual ao tempo de permanência do polímero na máquina de extrusão. As taxas de agente de enxertamento e/ou de agente de degradação estão geralmente compreendidas entre 0,5 e 3 % em peso em relação ao peso de polímero de base.

Os exemplos seguintes ilustram a presente invenção sem todavia a limitarem.

Exemplo 1

Realiza-se em linha a maleinização do polipropileno, com uma máquina de extrusão de dois parafusos co-rotativos, de diâmetros igual a 30 milímetros, para a alimentação da fieira de impregnação com cabeça em esquadria e com uma zona de embatimento.

A formulação para preparar este ligante de polipropileno maleinizado é a seguinte:

- polipropileno 3050 MN4	100 partes
- anidrido maleico	0,85 %
- peróxido LUPEROX 101 (DHBP)	0,7 %
- clorobenzeno	0,2 %

Mistura-se previamente o polipropileno com o anidrido maleico em pó e depois incorpora-se ao nível da alimentação da máquina de extrusão por meio de um doseador.

Injecta-se o peróxido solubilizado no clorobenzeno,

L.

sob pressão, na matéria fundida, por meio de uma bomba de doseamento.

A temperatura da mistura reaccional é igual a 180°C.

Pratica-se uma desgaseagem em linha na máquina de extrusão, com um vazio da ordem de 10.500 a 13.500 Pa.

O valor do índice de fusão (Malt Index) obtido na fiação é igual a 350, medido 230°C sob 2,16 kg.

A análise por GPC fornece os seguintes valores:

$$M_w = 85000 \quad M_n = 38000 \quad I = 2,2$$

A percentagem de anidrido maleico doseada é de 3500 ppm.

Alimenta-se com este polímero de molhagem o equipamento de acordo com a Figura 1 que compreende as seguintes zonas:

- Zona 1 de embatimento :

- . comprimento : 60 mm
- . largura : 100 mm
- . folga : 3 mm
- . entrada inclinada e uma chicana na parte superior com
10 mm de altura.

- Zona 2 de fiação de impregnação :

- . comprimento : 90 mm
- . largura : 100 mm
- . dois canais de alimentação de
10 mm de diâmetro
- . folga na saída
da zona : 3 mm.

- Zona 3 de embatimento :

- . comprimento : 200 mm
- . largura : 100 mm
- . embatimento sinusoidal com três ameias
- . amplitude entre saliências
40 mm
- . folga 3 mm

- Zona 4 de conformação :

- . fieira de cinco orifícios de
1,65 mm de diâmetro
- . comprimento : 100 mm
- . largura : 100 mm

Fazem-se passar na fieira de impregnação mantida a 210°C cinco "rovings" de vidro E 2400 tex.

O débito de polímero é igual a 1,2 quilogramas/hora.

Retiram-se com a velocidade de 4,6 metros/minuto varetas que possuem uma taxa mássica de vidro igual a cerca de 70 %.

Estas varetas passam em seguida através de uma fieira de revestimento colocada a um metro da primeira.

Esta segunda fieira, sensivelmente em alinhamento com a primeira, é mantida à temperatura de 210°C. Ela é montada em esquadria numa máquina de extrusão de um parafuso, mantida à temperatura média de 200°C e alimentada com polipropileno de "Melt Index" igual a 12 a 230°C sob 2,16 kg à razão de 10 kg/hora.

4.

Dos orifícios de 4 milímetros de diâmetro desta fieira são retiradas varetas com a taxa mássica de vidro de cerca de 20 % que são em seguida arrefecidas e granuladas com o comprimento de 6 milímetros.

Ensaio de flexão com apoio em três pontos (Norma ISO 178) são realizados em provetas com 80 × 10 × 4 mm, moldadas por injeção.

Módulo de flexão : 2630 MPa
contração à carga máxima : 64,5 MPa.

Mede-se a resistência ao choque por meio do ensaio de massa em queda (FWI) sobre provetas de 100 × 100 × 2,8 milímetros, nas seguintes condições :

Altura de queda : 1 metro
Diâmetro do percutor : 12,7 mm
Massa do percutor : 5,14 kg
Velocidade : 4,43 m/s

A energia de ruptura assim medida é igual a 8,20 joules.

Exemplo 2 (Comparativo)

Repete-se o Exemplo 1, com a excepção de as varetas com o diâmetro de 4 milímetros serem realizadas directamente na primeira fieira com embatimento munida de orifícios de saída com o diâmetro de 4 mm. Não se efectua sobre-extrusão com o auxílio de um polipropileno de grau MI 12.

Obtêm-se varetas com 20 % em massa de vidro, impregnada com apenas polímero de molhagem, cortadas à distância de 6 m

4.

límetros.

As propriedades mecânicas do produto moldado por injeção são as seguintes:

Módulo de flexão	:	2050	MPa
Resistência à carga máxima	:	56,7	MPa
Energia de ruptura (choque FWI)	:	7,6	Joules.

Exemplo 3

Utiliza-se o equipamento do Exemplo 1, com a diferença de a fieira de embatimento para o polímero de molhagem ser alimentada a partir de uma máquina de extrusão de um parafuso com o diâmetro igual a 30 mm e com o comprimento igual a 22 diâmetros. Com este equipamento, fabricam-se varetas e granulados de poliamida 12 reforçados com fibras de vidro.

A fieira de embatimento é mantida a 260°C, os "rovings" são revestidos com um oligômero de poliamida 12 mono NH₂ de massa molecular média em número igual a 5000. As varetas obtidas com a taxa mássica de fibras de vidro de aproximadamente 70 % passam em seguida numa fieira mantida a 280°C e alimentada com poliamida 12 do grau de extrusão de alta viscosidade. Os granulados finalmente obtidos possuem uma taxa de vidro de aproximadamente 20 % em massa.

As propriedades mecânicas do produto assim obtido são as seguintes :

Módulo de flexão	;	3400	MPa
Resistência à carga máxima	:	110	MPa
Energia de ruptura (choque FWI)	:	8,75	Joules.

Exemplo 4

No equipamento e de acordo com as condições do Exemplo 3, fabricam-se varetas e granulados de PBT reforçados com fibras de vidro.

Os "rovings" passam primeiramente numa fieira de emba^utimento a 260°C, alimentada com uma mistura de PBT e dodecang^odiamina na proporção de 1 a 5 % em peso. As varetas obtidas com uma taxa mássica de fibras de vidro igual a cerca de 70 % atravessam a fieira a 270°C, alimentada com PBT de grau rígi^odo. Os granulados de comprimento igual a 6 milímetros finalmente obtidos possuem uma taxa mássica de vidro de cerca de 20 %.

As propriedades mecânicas do produto obtido são as seguintes :

Módulo de flexão	:	5230 MPa
Resistência à carga máxima	:	140 MPa
Energia de ruptura (choque FWI)	:	6,6 Joules.



REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para a fabricação de resinas termoplásticas reforçadas com fibras compridas, que consiste em impregnar sucessivamente por extrusão as fibras de dois polímeros termoplásticos, caracterizado pelo facto de, depois de se terem impregnado as fibras, sob a forma de mechas, com um polímero termoplástico de molhagem numa fieira com a cabeça em esquadria, as referidas mechas impregnadas serem retomadas, a uma temperatura superior à temperatura de fusão do polímero termoplástico de molhagem, numa segunda fieira onde são revestidas com polímero termoplástico que se pretende reforçar.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de, antes da impregnação das mechas com o polímero termoplástico de molhagem, se espalharem as mechas por passagem numa zona de embatimento e, depois da impregnação, as mechas



serem puxadas através de uma segunda zona de embatimento antes de serem conformadas e de passarem para a segunda fieira de revestimento.

3.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo facto de as mechas impregnadas com polímero termoplástico de molhagem saírem da primeira fieira com o polímero no estado fundido e entrarem na segunda fieira a uma temperatura compreendida entre 40° e 80° C.

4.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de, numa primeira fase, se fazerem passar as mechas através de uma zona de embatimento para as espalhar, de se fazerem atravessar uma segunda fieira de impregnação alimentada, por meio de uma máquina de extrusão, com polímero termoplástico de molhagem, de as mechas impregnadas passarem através de uma segunda zona de embatimento e atravessarem uma fieira de conformação e, nesta segunda operação, de as mechas impregnadas com polímero termoplástico de molhagem atravessarem uma fieira, situada sensivelmente no alinhamento do equipamento da primeira operação, alimentada, por uma segunda máquina de extrusão, com o polímero termoplástico que se pretende reforçar.

5.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de o polímero termoplástico de

molhagem ser preparado directamente mediante enxertamento ou degradação controlada no estado fundido na máquina de extrusão que alimenta a fieira de impregnação.

6.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de o polímero termoplástico de molhagem sofrer uma degradação peroxídica.

7.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de o polímero termoplástico de molhagem ser um poli-éster saturado degradado por uma diamina, de maneira a obter-se um oligómero funcional.

8.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de o polímero termoplástico de molhagem ser um produto de poli-adição de um oligómero de poli-amida funcionalizada com um co-reagente.

9.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo facto de, na primeira operação, as fibras contínuas serem impregnadas com resina de molhagem numa relação mássica de 70 a 75% de fibras por 30 a 25% de polímero.

10.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo facto de, na saída da fieira alimentada

com polímero termoplástico que se pretende reforçar, o produto final possuir uma composição em massa de 20 a 40% de fibras, 8 a 17% de polímero de molhagem e 72 a 43% de polímero termoplástico reforçado,

Lisboa, 08 de Maio de 1989

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

4.

RESUMO

"Processo para a fabricação de resinas termoplásticas reforçadas com fibras compridas"

A invenção diz respeito a um processo para a fabricação de resinas termoplásticas reforçadas com fibras compridas, que consiste em impregnar mechas com um polímero termoplástico de molhagem por meio de uma fieira de cabeça em esquadria e depois retomar as referidas mechas impregnadas numa segunda fieira em que são revestidas com o polímero termoplástico a reforçar.

Lisboa, 10 de Julho de 1989
O Agente da Propriedade Industrial

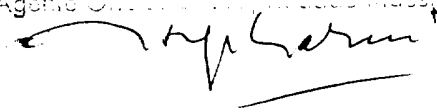
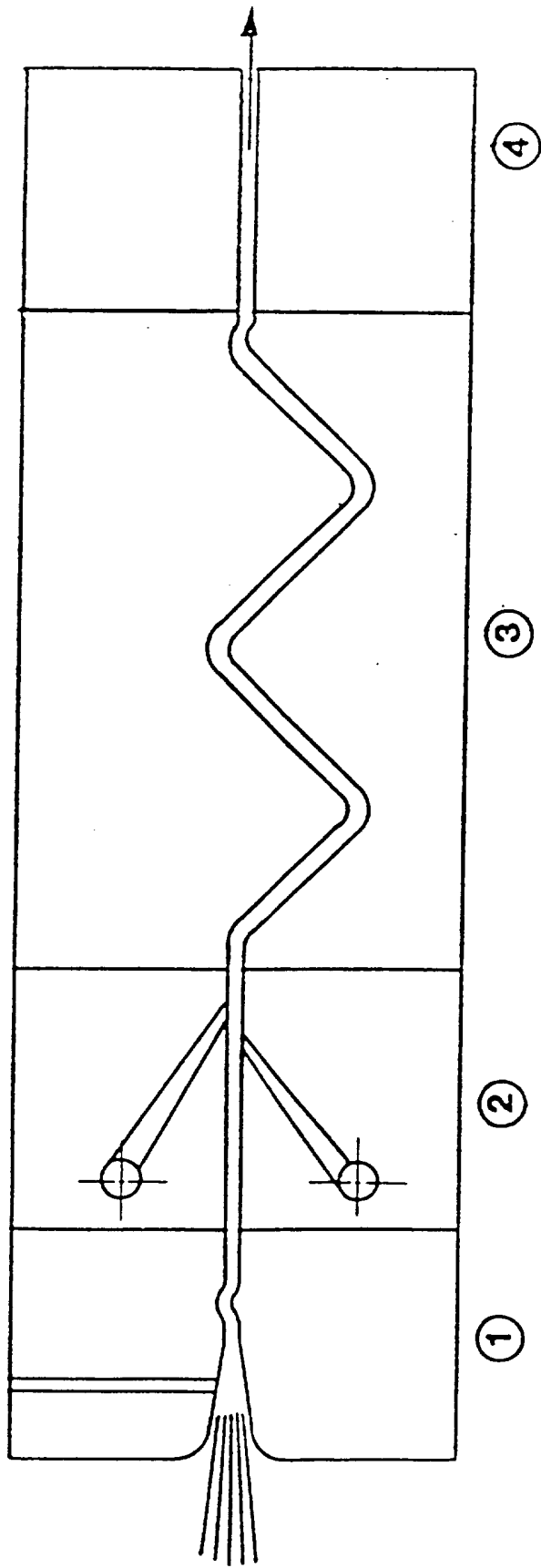


figura:1



3