



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

(11) PI 0411645-3 B1

(22) Data do Depósito: 30/06/2004

(45) Data de Concessão: 13/09/2016



(54) Título: USO DE UMA ASSOCIAÇÃO DE CARGAS INORGÂNICAS, COMPOSIÇÃO
POLIMÉRICA TERMOPLÁSTICA, ARTIGO E SUPERFÍCIE FLOCADA DE GRANDE MATICIDADE

(51) Int.Cl.: C08K 3/00; C08L 77/00; B05D 1/14

(30) Prioridade Unionista: 03/07/2003 FR 0308117

(73) Titular(es): RHODIA PERFORMANCES FIBRES

(72) Inventor(es): ROLAND DURAND, ARNAUD KOSCHER, SERGIO REFINETTI

**“USO DE UMA ASSOCIAÇÃO DE CARGAS INORGÂNICAS, COMPOSIÇÃO
POLIMÉRICA TERMOPLÁSTICA, ARTIGO E SUPERFÍCIE FLOCADA DE
GRANDE MATICIDADE”**

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção refere-se ao uso de uma associação de cargas inorgânicas destinadas ao aprimoramento da maticidade de composições de polímeros termoplásticos. A presente invenção refere-se ainda às composições de polímeros termoplásticos que compreendem essa associação de cargas inorgânicas como agente de maticidade, bem como os fios, fibras, filamentos e artigos obtidos a partir dessas composições.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] Os polímeros termoplásticos são amplamente utilizados há vários anos, em particular, no campo têxtil em forma de fios, fibras e filamentos, como agentes de substituição dos produtos naturais, em virtude da menor disponibilidade e/ou do custo mais elevado destes últimos.

[003] Entretanto, a substituição de produtos naturais por polímeros termoplásticos acarreta diferenças de qualidade dos produtos acabados, tanto em termos de resistência mecânica, química, como em relação ao toque, o aspecto externo, etc.

[004] Se inúmeros progressos já são notórios no que se refere aos aspectos de resistência mecânica e química, são freqüentes as críticas do consumidor final no sentido de que os polímeros termoplásticos são excessivamente brilhantes, em particular, quando estão em forma de fibras, em relação a seus homólogos naturais.

[005] É por esse motivo que há muitos anos que se vem procurando matificar o mais possível os polímeros termoplásticos, ou seja, dar-lhes um aspecto mais fosco, ou ainda menos brilhante.

[006] O estado da técnica anterior fornece diversos processos

que permitem melhorar a maticidade dos polímeros termoplásticos e é de fato conhecido que, em particular, a incorporação de cargas inorgânicas como o dióxido de titânio (TiO_2) ou o sulfato de zinco (ZnS) em fibras sintéticas, por exemplo a poliamida ou o poliéster, pode conduzir a índices de maticidade relativamente satisfatórios, e mesmo aceitáveis para a maior parte dos usos.

[007] De fato, entre os aditivos suscetíveis de conferir maior maticidade a uma composição polimérica termoplástica, o dióxido de titânio parece ser atualmente o que oferece o melhor índice de maticidade, quando se utiliza a mesma quantidade de aditivos. Para aumentar ainda mais a maticidade dos polímeros termoplásticos e, particularmente, das poliamidas, pode-se considerar o aumento da taxa de TiO_2 na composição polimérica.

[008] Nota-se, porém, que um aumento da quantidade de dióxido de titânio apenas acarreta um aumento muito pequeno da maticidade e que, principalmente, com taxas relativamente elevadas de dióxido de titânio, as características físicas das composições poliméricas termoplásticas bem como sua processabilidade tendem a diminuir fortemente.

[009] Além da alteração das propriedades mecânicas e uma processabilidade pior, um aumento da quantidade de cargas em composições poliméricas apresenta ainda o inconveniente de aumentar sensivelmente o custo do produto acabado.

[010] Conseqüentemente, persiste uma necessidade de obter composições poliméricas termoplásticas que apresentem uma maticidade superior à conhecida do estado da técnica, e cuja porcentagem ponderal de carga de maticidade seja compatível com as aplicações desejadas e com a processabilidade e as características físicas.

[011] A literatura fornece numerosos exemplos de polímeros termoplásticos que compreendem diversas cargas inorgânicas, que permitem conferir aos referidos polímeros propriedades de ignifugação, de fluorescência,

de opacidade, de branqueamento, de maticidade, de porosidade, etc.

[012] Assim, a patente US 6.071.612 divulga fios, fibras ou filamentos de poliéster que compreendem sulfeto de zinco (ZnS, em proporções compreendidas entre 0,1 e 3% em peso) ou ainda uma associação $\text{TiO}_2 + \text{ZnS}$. Dois exemplos mostram que uma associação $\text{TiO}_2 + \text{ZnS}$ que representa um total de 2,17 e 2,4% em peso em relação ao peso total de polímero, permite aumentar a brancura e o toque de composições de poliéster. É de fato conhecido que as composições à base de poliéster possuem a tendência ao amarelamento e busca-se precisamente aumentar a brancura dessas composições.

[013] Foi assim que se demonstrou que o sulfeto de zinco aumenta consideravelmente a brancura de composições poliéster, brancura essa expressa em termos de luminescência. Tal noção de brancura não tem relação com o aspecto fosco que se deseja obter no presente pedido de patente. O técnico no assunto sabe apreciar e diferenciar o aspecto mais ou menos fosco de dois “brancos” similares.

[014] O documento WO 99/67451 A1 mostra que a adição de sulfeto de zinco, em vez de óxido de titânio, em um polímero termoplástico permite reduzir significativamente a abrasão das lâminas das facas utilizadas para cortar as fibras destinadas à flocagem. A quantidade de sulfeto de zinco adicionada ao polímero é de 1,5% em peso nos Exemplos. Essa quantidade é apresentada como suficiente para obter uma maticidade similar ao mesmo polímero carregado a 1,5% de TiO_2 .

[015] A patente JP 50.123.097 descreve o uso, como agente de maticidade, de um complexo dióxido de titânio / sílica preparado por oxidação simultânea dos cloretos correspondentes. A presente invenção não se refere a associação de cargas inorgânicas mas, mais exatamente, a formação de um novo tipo de carga inorgânica utilizável como agente de maticidade.

[016] A patente DD 273.843 divulga por sua vez um processo de matificação de fibras poliméricas de poliamida ou poliéster no qual uma parte do dióxido de titânio é substituída por sulfato de bário, por razões de ordem puramente econômica. O efeito matificante é medido pelo índice de "brancura de Taube" e é considerado comparável ao do dióxido de titânio sozinho, para quantidades totais de cargas inorgânicas de 1,0 e 1,3% em peso.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

[017] Assim, um primeiro objeto da presente invenção consiste em fornecer cargas inorgânicas que permitem obter uma maticidade aprimorada dos polímeros termoplásticos.

[018] Outro objeto da presente invenção consiste em fornecer cargas inorgânicas que permitem obter uma maticidade aprimorada de polímeros termoplásticos, em relação à maticidade obtida com uma quantidade igual de TiO_2 sozinho.

[019] Outros objetos aparecerão na descrição detalhada da presente invenção que será dada a seguir.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[020] O Depositante descobriu de modo surpreendente que os objetivos expostos acima podem ser atingidos em totalidade ou em parte utilizando-se, como aditivo em composições poliméricas termoplásticas, uma associação de cargas inorgânicas a fim de aprimorar o grau de maticidade das referidas composições poliméricas.

[021] Mais precisamente, a presente invenção se refere primeiramente ao uso de uma associação de cargas inorgânicas como aditivo em composições poliméricas termoplásticas para aprimorar a maticidade das referidas composições, caracterizado pelo fato da associação compreender pelo menos duas cargas inorgânicas selecionadas entre o sulfeto de zinco (ZnS), o dióxido de titânio (TiO_2), o sulfato de bário (BaSO_4), a sílica (SiO_2), o

óxido de alumínio, o caulim, o carbonato de cálcio, o sulfato de cálcio e as argilas matificantes.

[022] Na presente descrição, o termo “maticidade” deve ser entendido como o termo contrário ou oposto a “brilho”. Por “argilas matificantes”, entendem-se as argilas conhecidas pelo técnico no assunto e utilizadas como agente de maticidade nas composições poliméricas termoplásticas.

[023] O Depositante descobriu de fato que o uso de uma associação de pelo menos duas cargas inorgânicas entre as listadas acima, como aditivo em uma composição polimérica termoplástica, permite obter uma maticidade comparável e mesmo superior à maticidade que teria sido obtida por adição de uma quantidade igual na mesma composição polimérica termoplástica, de um único agente de maticidade, em particular, de dióxido de titânio sozinho.

[024] As cargas inorgânicas utilizadas em associação como agente de maticidade se apresentam geralmente em forma de partículas de pequeno tamanho, de preferência, micrométrico ou inferior ao micrômetro. O tamanho das partículas deve de fato ser compatível com as condições de realização das composições poliméricas termoplásticas e, em particular, para a preparação de fios, fibras, filamentos.

[025] Além disso, as partículas podem ser vantajosamente revestidas ou recobertas, por exemplo, a fim de protegê-las contra diversos ataques químicos ou físicos, ou ainda, a fim de torná-las inertes diante dos diversos componentes nos quais estão incorporadas. O agente de revestimento ou de cobertura será selecionado entre os agentes conhecidos pelo técnico no assunto, e deverá ainda não interferir com as propriedades intrínsecas de maticidade das diversas cargas inorgânicas utilizadas.

[026] Pode também ser vantajoso utilizar cargas inorgânicas em

forma de partículas revestidas ou recobertas sobre um suporte que será, de preferência, inorgânico, como por exemplo a sílica, a alumina, etc.

[027] De acordo com um modo de realização preferido, a presente invenção se refere ao uso de uma associação de cargas inorgânicas como aditivo em composições poliméricas termoplásticas, para aprimorar a maticidade das referidas composições, caracterizado pelo fato da associação compreender pelo menos duas cargas inorgânicas selecionadas entre o sulfeto de zinco (ZnS), o dióxido de titânio (TiO₂), o sulfato de bário (BaSO₄), e a sílica (SiO₂).

[028] Preferem-se, para o uso descrito a seguir, as associações que compreendem duas cargas inorgânicas, ou três cargas inorgânicas, e mesmo quatro cargas inorgânicas e, em particular, as associações que compreendem duas cargas inorgânicas (associações binárias) selecionadas entre as quais compreendem sulfeto de zinco e dióxido de titânio, sulfeto de zinco e sulfato de bário, sulfeto de zinco e sílica e as quais compreendem o dióxido de titânio e a sílica.

[029] As associações particularmente preferidas para o uso de acordo com a presente invenção são as que compreendem o sulfeto de zinco e o dióxido de titânio, e as que compreendem o dióxido de titânio e a sílica.

[030] De acordo com a presente invenção, a associação de cargas inorgânicas descrita acima é utilizada como agente de maticidade, e como tal é utilizada como aditivo em composições poliméricas, em particular, em composições poliméricas termoplásticas, por exemplo, as que são utilizadas no campo têxtil para a elaboração de fios, fibras, filamentos e artigos têxteis, e também em diversos outros campos em que se procura a maticidade de composições poliméricas realizadas por laminação, pul-extrusão, extrusão, extrusão-insuflação, etc.

[031] A associação de cargas inorgânicas utilizadas como agente

de maticidade pode vantajosamente ser utilizada como aditivo, por exemplo, em formulações de ensimgem de fios, fibras, filamentos, etc.

[032] De acordo com um modo de realização particular da presente invenção, a proporção em peso da associação de cargas inorgânicas em relação ao peso total da composição polimérica é superior a 1,5%, de preferência, superior ou igual a 2% e, de maior preferência, superior ou igual a 2,5% em peso.

[033] Por razões de propriedades químicas, físicas e mecânicas, a proporção em peso de cargas inorgânicas, utilizadas como agente de maticidade, em relação ao peso total da composição polimérica é inferior a 10%, de preferência, inferior a 7%, de maior preferência, inferior a 4% em peso.

[034] De acordo com a presente invenção é também possível utilizar uma associação de cargas inorgânicas tal como descrita acima, e cada uma das cargas que constitui a referida associação está presente em quaisquer proporções. A título de exemplo, e de modo não limitativo, as cargas inorgânicas das associações binárias serão realizadas no uso da presente invenção em proporções em peso que variam de 1:99 a 99:1, de preferência, de 20:80 a 80:20, de maior preferência, de 40:60 a 60:40, de maior preferência ainda, em proporções em peso da ordem de 50:50.

[035] De acordo com um modo de realização preferido a presente invenção refere-se ao uso de uma associação de cargas inorgânicas como agente de maticidade de composições poliméricas termoplásticas, caracterizada pelo fato da associação compreender dióxido de titânio e sulfeto em zinco, em quaisquer proporções.

[036] Descobriu-se ainda de modo surpreendente que o uso da associação de cargas inorgânicas tal como definido anteriormente gera, nas composições poliméricas termoplásticas aos quais ela é adicionada, um grau de maticidade comparável ou superior ao que é obtido utilizando-se uma única

carga inorgânica selecionada entre o dióxido de titânio, o sulfeto de zinco, o sulfato de bário ou a sílica.

[037] Em particular, pôde-se observar um efeito sinérgico realmente interessante entre o dióxido de titânio e o sulfeto de zinco, em particular, quando essas cargas são utilizadas em uma razão igual ou próxima de 1. O grau de maticidade observado com uma quantidade da associação 1:1 de TiO_2 / ZnS é superior ao que é observado com uma quantidade igual de TiO_2 sozinho ou uma quantidade igual de ZnS sozinho.

[038] Outros efeitos sinérgicos comparáveis também puderam ser observados com outras associações de cargas inorgânicas como, por exemplo, as associações ZnS / BaSO_4 , ZnS / BaSO_4 / TiO_2 , ZnS / SiO_2 , ZnS / SiO_2 / TiO_2 e TiO_2 / SiO_2 . Algumas dessas composições poliméricas termoplásticas assim aditivadas possuem um grau de maticidade que jamais havia sido observado até então com as técnicas divulgadas do estado da técnica, com as mesmas taxas de carga.

[039] As composições poliméricas termoplásticas que podem ser utilizadas de acordo com a presente invenção compreendem uma matriz polimérica termoplástica composta de um ou mais polímeros termoplásticos. Deve-se porém ressaltar que qualquer matriz polimérica conhecida pelo técnico no assunto pode ser utilizada na presente invenção.

[040] A título de exemplo de polímeros termoplásticos que podem ser apropriados como matriz polimérica na presente invenção, pode-se citar: as polilactonas tais como a poli-(pivalolactona), a poli-(caprolactona) e os polímeros da mesma família; os poliuretanos obtidos por reação entre os diisocianatos como o 1,5-naftaleno diisocianato; o *para*-fenileno diisocianato, o *meta*-fenileno diisocianato, o 2,4-tolueno diisocianato, o 4,4'-difenilmetano diisocianato, o 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano diisocianato, o 3,3-dimetil-4,4'-bifenil diisocianato, o 4,4'-difenilisopropilideno diisocianato; o 3,3'-dimetil-4,4'-

difenil diisocianato; o 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano diisocianato; o 3,3'-dimetóxi-4,4'-bifenil diisocianato; o dianisidina diisocianato; o toluidina diisocianato; o hexametileno diisocianato; o 4,4'-difenilmetano diisocianato e compostos da mesma família e os dióis de cadeias longas lineares como o poli-(tetrametilenoadipato), o poli-(etilenoadipato), o poli-(1,4-butilenoadipato), o poli-(etilenossuccinato), o poli-(2,3-butilenossuccinato), os polieterdióis e os compostos da mesma família; os policarbonatos como o poli-[metano-bis-(4-fenil)-carbonato], o poli-[1,1-éter-bis-(4-fenil)-carbonato], o poli-[difenilmetano-bis-(4-fenil)-carbonato], o poli-[1,1-cicloexano-bis-(4-fenil)-carbonato] e os polímeros da mesma família; as polissulfonas; os poliéteres; as policetonas; as poliamidas como o poli-(ácido 4-aminobutírico), a poli-(hexametileno adipamida), o poli-(ácido-6-aminoexanóico), a poli-(*meta*-xililenoadipamida), a poli-(*para*-xililenosebaçamida), a poli-(2,2,2-trimetilexametileno tereftalamida), a poli-(metafenileno isoftalamida), a poli-(*para*-fenileno-tereftalamida), e os polímeros da mesma família; os poliésteres como o poli-(etileno azelato), o poli-(etileno-1,5-naftalato), o poli-(1,4-cicloexanodimetileno tereftalato), o poli-(etileno oxibenzoato), o poli-(*para*-hidroxibenzoato), o poli-(1,4-cicloexilidenodimetileno tereftalato), o poli-(1,4-ciclo-hexilidenodimetileno tereftalato), o polietileno tereftalato, o polibutileno tereftalato e os polímeros da mesma família; os poli-(óxidos de arileno) como o poli-(óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno), o poli-(óxido de 2,6-difenil-1,4-fenileno) e os polímeros da mesma família; os poli-(sulfetos de arileno) como o poli-(sulfeto de fenileno) e os polímeros da mesma família; as polieterimididas; os polímeros vinílicos e seus copolímeros como o poli-(acetato de vinila), o poli-(álcool vinílico), o poli-(cloreto de vinila), o poli-(vinilbutiral), o poli-(cloreto de vinilideno); os copolímeros etilenoacetato de vinila e os polímeros da mesma família; os polímeros acrílicos, os poliacrilatos e seus copolímeros como o poli-(acrilato de etila), o poli-(acrilato de n-butila), o poli-(metacrilato de metila), o poli-

(metacrilato de etila), o poli-(metacrilato de n-butila), o poli-(metacrilato de n-propila), a poli-(acrilamida), a poli-(acrilonitrila), o poli-(ácido acrílico); os copolímeros de etileno-ácido acrílico, os copolímeros etileno-álcool vinílico, os copolímeros de acrilonitrila, os copolímeros metacrilato de metila – estireno, os copolímeros etilenoacrilato de etila, os copolímeros butadienometacrilato de estireno, o ABS e os polímeros da mesma família; as poliolefinas como o poli-(etileno) de baixa densidade, o poli-(propileno), o poli-(etileno) clorado de baixa densidade, o poli-(4-metil-1-penteno), o poli-(etileno), o poli-(estireno) e os polímeros da mesma família; os ionômeros; as poli-(epicloridrinas); os poli-(uretano)s tais como os produtos de polimerização de dióis como a glicerina, o trimetilolpropano, o 1,2,6-hexanotriol, o sorbitol, o pentaeritritol, os polieterpolióis, os poliesterpolióis e compostos da mesma família com poliisocianatos como o 2,4-tolileno diisocianato, o 2,6-tolileno diisocianato, o 4,4'-difenilmetano diisocianato, o 1,6-hexametileno diisocianato, o 4,4'-dícicloexilmetano diisocianato e os compostos da mesma família; e as polissulfonas tais como os produtos de reação entre um sal de sódio do 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano e da 4,4'-diclorodifenilsulfona; as resinas furano como o poli-(furano); os plásticos de celulose-éster como o acetato de celulose, o acetato-butirato de celulose, propionato de celulose e os polímeros da mesma família; os silicones como o poli-(dimetilsiloxano), o poli-(dimetilsiloxano co-fenilmetilsiloxano) e os polímeros de mesma família; e as misturas de pelo menos dois dos polímeros anteriores.

[041] De acordo com uma variante particular da presente invenção, a matriz termoplástica é um polímero que compreende cadeias macromoleculares em forma de estrela ou H e, se for o caso, cadeias macromoleculares lineares. Os polímeros que compreendem essas cadeias macromoleculares em forma de estrela ou em forma de H estão descritos, por exemplo, nas patentes FR 2.743.077, FR 2.779.730, US 5.959.069, EP

0.632.703, EP 0.682.057 e EP 0.832.149.

[042] De acordo com outra variante particular da presente invenção, a

matriz termoplástica da presente invenção é um polímero do tipo árvore estatística, de preferência, uma copoliâmida que apresenta uma estrutura árvore estatística. Tais copoliâmidas de estrutura árvore estatística bem como seu processo de obtenção estão descritos, em particular, no documento WO 99/03909.

[043] A matriz termoplástica tal como definida na presente invenção pode também ser uma composição que compreende um polímero termoplástico linear e um polímero termoplástico em forma de estrela, em forma de H e/ou em forma de árvore tais como descritos acima.

[044] De acordo com a presente invenção, as composições poliméricas termoplásticas podem também compreender uma copoliâmida hiper-ramificada do tipo das descritas no documento WO 00/68298. Evidentemente, as composições citadas nessa descrição podem igualmente compreender qualquer combinação de polímero termoplástico em forma de estrela, em forma de H, em forma de árvore, copoliâmida hiper-ramificado descrito acima.

[045] Como outro tipo de matriz polimérica que pode ser utilizada de acordo com a presente invenção, pode-se citar os polímeros termoestáveis. Esses polímero são, de preferência, infusíveis ou apresentam um ponto de amolecimento superior a 180°C, de preferência, superior ou igual a 200°C, e mesmo superior.

[046] Esses polímeros termoestáveis podem, por exemplo, ser selecionados entre as poliamidas aromáticas, as poliamidas imida tais como as politrimelamida imida ou as poliimidas tais como as poliimidas obtidas de acordo com a patente EP 0.119.185, conhecidas comercialmente sob a marca P84. As

poliamidas aromáticas pode ser tais como descritas na patente EP 0.360.707. Elas podem ser obtidas de acordo com o processo descrito na patente EP 0.360.707.

[047] Entre as matrizes poliméricas, são particularmente preferidas as matrizes à base de poliamida e, em particular, de poliamidas semicristalinas, tais como a poliamida 6, a poliamida 6.6, a poliamida 11, a poliamida 12, a poliamida 4, as poliamidas 4-6, 6-10, 6-12, 6-36, 12-12, as poliamidas semi-aromáticas obtidas a partir do ácido tereftálico e/ou isoftálico tais como a poliamida comercializada com a denominação comercial Amodel; os poliésteres tais como o PET, o PBT, o PTT; as poliolefinas tais como o polipropileno, o polietileno; as poliamidas aromáticas, a poliamida imida ou as poliimidas; os látex tais como os látex acrílicos e uretano; o PVC, a viscose, a celulose, o acetato de celulose; seus copolímeros e ligas.

[048] As composições poliméricas termoplásticas podem conter ainda todos os outros aditivos que podem ser utilizados, por exemplo, cargas de reforço, ignifugantes, estabilizantes de radiações UV, ao calor, bem como outros agentes de maticidade, como por exemplo tais como definidos na presente invenção, bem como outros agentes conhecidos pelo técnico no assunto.

[049] Outro objeto da presente invenção se refere ao processo de preparação das composições poliméricas termoplásticas que compreendem uma associação de cargas inorgânicas tal como definida anteriormente como agente de maticidade. As diversas cargas podem ser adicionadas à composição polimérica de acordo com quaisquer métodos conhecidos pelo técnico no assunto. Entre eles, prefere-se porém a adição das cargas por alimentação na veia fundida da matriz ou da composição polimérica, ou ainda por meio de uma mistura mestre ("*master-batch*" em inglês).

[050] De acordo com outro aspecto, pode ser considerado, e

mesmo apropriado, combinar esses dois modos de alimentação, alimentação em veia fundida e mistura-mestre.

[051] De acordo com uma variante do processo de adição das cargas inorgânicas de acordo com a presente invenção, elas podem ser adicionadas separadamente, segundo um ou vários modos de alimentação descritos acima. Assim, por exemplo, uma carga poderá ser alimentada na veia fundida, ao passo que a outra será alimentada por meio de uma mistura-mestre.

[052] A mistura-mestre será preparada de modo a conter uma quantidade de cargas inorgânicas de maticidade compreendida entre 10 e 60% em peso, de preferência, entre 20 e 50% em peso, de maior preferência, entre 30 e 40% em peso.

[053] As composições de polímeros termoplásticos que compreendem uma associação de cargas inorgânicas à razão de mais de 0,5% em peso, de preferência, mais de 1% em peso e, de maior preferência, mais de 1,5% em peso em relação ao peso total da composição, como agente de maticidade e tais como definidas anteriormente, são novas e como tais constituem também outro objeto da presente invenção.

[054] Serão todavia excluídas da presente invenção as composições cuja maticidade compreende um poliéster ao qual é adicionada uma associação binária de cargas inorgânicas composta de TiO_2 e de ZnS . Tais composições são divulgadas na patente US 6.071.612 discutida mais acima na presente descrição.

[055] Entre as composições acima se prefere as que compreendem as associações específicas de cargas inorgânicas selecionadas entre $\text{ZnS} / \text{TiO}_2$, $\text{ZnS} / \text{SiO}_2$, $\text{ZnS} / \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$ e $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$, com exceção das composições poliméricas com matriz de poliéster que compreendem uma associação binária de dióxido de titânio e de sulfeto de zinco.

[056] Preferem-se ainda as composições poliméricas termoplásticas com matriz de poliamida que compreendem como agente de maticidade uma associação de cargas inorgânicas selecionadas entre ZnS / TiO₂, ZnS / SiO₂, ZnS / SiO₂ e TiO₂ / SiO₂, sendo que as associações à base de sulfeto de zinco são particularmente preferidas, em particular as associações binárias à base de sulfeto de zinco, e em particular a associação ZnS / TiO₂.

[057] Descobriu-se assim que as composições poliméricas termoplásticas que compreendem uma associação de cargas inorgânicas tais como definidas anteriormente apresentam um grau de maticidade realmente interessante.

[058] Além disso, devido ao efeito sinérgico surpreendente observado particularmente com associações de cargas inorgânicas selecionadas entre o dióxido de titânio, o sulfeto de zinco, o sulfato de bário e a sílica, o grau de maticidade observado é compatível ou superior aos graus de maticidade observados para composições poliméricas termoplásticas similares que compreendem uma quantidade igual de agente de maticidade, quando esse agente de maticidade compreende apenas uma das cargas inorgânicas listadas acima.

[059] A presente invenção se refere também aos artigos e, em particular, os fios, fibras e filamentos obtidos a partir das composições descritas acima, nas quais a associação das cargas inorgânicas da presente invenção foi utilizada. De fato, tais composições podem ser modeladas em forma de artigos moldados, por exemplo, por injeção ou por extrusão. Elas podem também ser modeladas em forma de fios, fibras e filamentos por fiação.

[060] No caso dos fios, fibras e filamentos, eles pode ser obtidos, por exemplo, por fiação no estado fundido ou por fiação por via úmida das composições aditivadas pela associação de cargas de acordo com a presente

invenção. As composições são então, de preferência, preparadas por introdução das cargas inorgânicas no polímero fundido em um dispositivo de mistura, por exemplo, a montante de um dispositivo de fiação. Tais composições podem ser também realizadas pela introdução das cargas inorgânicas em uma solução de polímero, por exemplo, a montante de um dispositivo de fiação por via úmida.

[061] Por fiação das composições de acordo com a presente invenção, pode-se obter, por exemplo, fios multifilamentares contínuos, fibras curtas ou longas, monofilamentos, fiados em fibras, mantas, fitas, cabos etc. Pode se tratar também de fios contínuos que incham (BCF: "*Bulk Continuous Filament*"), utilizados, em particular, para a fabricação de revestimentos têxteis, tais como carpetes e tapetes.

[062] Todos os tratamentos clássicos no campo têxtil podem ser aplicados aos fios, fibras e filamentos obtidos a partir das composições poliméricas termoplásticas apresentadas na presente invenção, tais como o estiramento, a texturização, a tintura, etc. No campo dos fios, fibras, filamentos têxteis, o tamanho reduzido das partículas das cargas inorgânicas utilizadas como agente de maticidade da ordem do micrômetro e mesmo inferior ao micrômetro, por exemplo, da ordem de 0,3 μm - constitui uma vantagem, em particular, nos processos de fiação.

[063] A presente invenção se refere também aos artigos definidos a partir dos fios, fibras, filamentos descritos acima. Esses artigos podem ser obtidos, em particular, a partir de um só tipo de fios, fibras, filamentos ou, ao contrário, a partir de uma mistura de fios, fibras, filamentos de tipos diferentes.

[064] O artigo compreende pelo menos em parte fios, fibras, filamentos obtidos a partir de composições poliméricas termoplásticas apresentadas na presente invenção. O artigo pode também compreender

outros tipos de fios, fibras ou filamentos, por exemplo fios, fibras, filamentos que não contêm uma associação de cargas inorgânicas de acordo com a presente invenção. Para um determinado tipo de fios, fibras ou filamentos, fios, fibras e filamentos de naturezas diferentes podem ser utilizados no artigo da presente invenção.

[065] Como artigos, pode-se citar, por exemplo, artigos tecidos, não-tecidos, tricotados. A presente invenção se refere ainda aos artigos compósitos, ou seja, os artigos com vários componentes. Tais componentes podem ser, por exemplo, fibras curtas, suportes, artigos, por exemplo, artigos têxteis obtidos a partir de fios, fibras, filamentos tais como artigos não-tecidos etc.

[066] Como artigos têxteis compósitos, pode-se citar, por exemplo, as superfícies flocadas cujos principais componentes são, em geral, fibras curtas, um adesivo ou uma cola, e um suporte. Pode-se citar ainda as superfícies com tufo utilizadas, em particular, nos carpetes, nos revestimentos de mobiliário ou murais etc, cujos principais componentes são geralmente fios, fibras, filamentos ou artigos obtidos a partir de fios, fibras, filamentos, um suporte e, eventualmente, um adesivo ou cola.

[067] Em uma superfície flocada, por exemplo, o agente de matidade, isto é, a associação de cargas inorgânicas de acordo com a presente invenção, está presente nas fibras da superfície flocada e pode também estar presente na cola ou no adesivo utilizado para a flocagem e/ou no suporte da superfície flocada.

[068] As composições, artigos, artigos têxteis, fios, fibras e filamentos, eventualmente compósitos podem ser utilizadas na fabricação de qualquer produto para o qual se busca grande matidade, em particular, uma matidade superior à que é observada até agora por uso de dióxido de titânio, e mesmo uma matidade ainda maior não divulgada até a data da presente

invenção.

[069] As composições poliméricas termoplásticas de acordo com a presente invenção encontram um uso particularmente interessante na preparação de superfícies flocadas que possuem grande maticidade.

[070] Além da grande maticidade observada, o uso da associação de cargas inorgânicas de acordo com a presente invenção apresenta diversas outras vantagens e, em particular, vantagens econômicas que podem não ser desprezíveis, em particular, quando o dióxido de titânio utilizado normalmente como agente de maticidade puder ser substituído em totalidade ou em parte por outra(s) carga(s) inorgânica(s) menos onerosa(s).

[071] O técnico no assunto dispõe assim, graças à presente invenção, de meios mais econômicos, que permitem obter uma maticidade de composições poliméricas termoplásticas ainda maior.

[072] Além disso, é fato conhecido que o dióxido de titânio utilizado sozinho em composições poliméricas termoplásticas destinadas à realização de superfícies flocadas provoca um desgaste considerável das facas que seccionam as fibras.

[073] Graças à presente invenção, é agora possível, utilizando uma associação de cargas inorgânicas tal como definida anteriormente, reduzir consideravelmente o desgaste das facas e, portanto, a frequência de substituição das referidas facas, obtendo uma maticidade pelo menos igual e mesmo superior à que é obtida por incorporação na composição polimérica termoplástica de uma quantidade igual de apenas uma carga inorgânica matificante.

[074] Mais detalhes e vantagens da presente invenção aparecerão mais claramente nos exemplos a seguir dados unicamente a título indicativo.

EXEMPLOS

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE FIOS DE POLIAMIDA 6.6 COM ADIÇÃO DE

ASSOCIAÇÕES DE CARGAS INORGÂNICAS

A) PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

[075] São preparadas séries de amostras à base de poliamida que contêm associações ZnS / TiO₂ de um lado e SiO₂ / TiO₂ de outro lado.

[076] A poliamida 66 (PA66) utilizada é uma Poliamida 66 que não compreende dióxido de titânio, de viscosidade relativa (medida a uma concentração de 10 g/L em ácido sulfúrico a 96%) de 2,6.

[077] O ZnS utilizado (comercializado pela Sachtleben) possui uma granulometria situada em torno de 0,35 µm.

[078] O TiO₂ utilizado é comercializado com a denominação de 1074® pela Kronos.

[079] A sílica (SiO₂) utilizada é comercializada com a denominação de Aerosil R812® pela Degusa.

[080] A incorporação do agente de maticidade (associação de cargas inorgânicas como indicado acima) na PA66 é feita:

- por mistura do agente de maticidade em forma de pó com o polímero triturado;

- ou por meio de uma mistura-mestre (MM) de base poliamida que comporta 30% em peso de um agente de maticidade e mistura do PA66 com a mistura mestre, sendo que o PA66 e a MM estão cada uma em forma de granulados.

[081] Para ambos os casos, a associação é introduzida em um dispositivo de extrusão que assegura a mistura em fase fundida. A taxa de incorporação da totalidade das cargas inorgânicas é fixada em 1,5, 2 e 3% no caso da associação SiO₂ /TiO₂ e a 2, 2,5 e 3% no caso da associação ZnS / TiO₂.

B) PREPARAÇÃO POR FIAÇÃO

[082] A mistura fundida é fiada a seguir a uma temperatura na cabeça da fieira de cerca de 285°C, resfriada ao ar (20°C, umidade relativa 65%), denominada com uma velocidade de bobinagem de 800 m/min de modo a obter um fio contínuo multifilamentar. Esse fio contínuo multifilamentar é estirado para obter um alongamento à ruptura da ordem de 80%. O multifilamento ou fio assim obtido é constituído de 20 filamentos e o diâmetro do filamento é de cerca de 20 µm.

[083] A fieira utilizada é uma fieira de 20 orifícios, de secção redonda.

[084] O título do filamento no produto acabado é de 2,3 dtex.

DESCRIÇÃO DO TESTE DE AVALIAÇÃO VISUAL DA MATICIDADE DAS SUPERFÍCIES

FLOCADAS

A) PREPARAÇÃO DE UMA SUPERFÍCIE FLOCADA

[085] Preparam-se superfícies flocadas com cada uma das amostras obtidas anteriormente (3 com ZnS /TiO₂ e 3 com SiO₂ / TiO₂).

[086] Os fios contínuos são cortados em forma de fibras de 1 mm de comprimento. As fibras são submetidas a um tratamento de ativação à base de tanino / sulfato de alumínio.

[087] As fibras são flocadas a seguir sobre um tecido preto poliéster/algodão (substrato formato A4) recoberto com adesivo Tubvinyl 235SL[®] + 4% Tubassist Fix 102W[®] (comercializados pela CHT) sobre uma espessura de 15/100^{avos} mm.

[088] A superfície flocada assim obtida é tingida a seguir em pleno banho com 3% em relação ao peso das fibras de Preto Irgalan[®] RBLN (comercializado pela Ciba).

B) AVALIAÇÃO DA MATICIDADE

[089] A maticidade é avaliada visualmente por um painel de um

grupo determinado de 7 pessoas no mínimo (avaliadores).

[090] Cada teste é efetuado por avaliação comparativa das superfícies flocadas (3 no máximo), colocadas em um rolo de tecido preto, ao ar livre e durante um dia ensolarado.

[091] As superfícies apresentadas diante dos avaliadores são desprovidas de qualquer marca distintiva suscetível de influência na avaliação.

[092] Os resultados obtidos são apresentados na Tabela (I) indicada a seguir:

TABELA (I)

AVALIAÇÃO DA MATICIDADE

TABELA (IA): ASSOCIAÇÃO $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

		<i>Cargas totais (%)</i>		
		1,5	2	3
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	0:100	0	0	1
	50:50	1	1	3
	100:0	1	1	3

TABELA (IB): ASSOCIAÇÃO ZnS/TiO_2

		<i>Cargas totais (%)</i>		
		2	2,5	3
ZnS/TiO_2	0:100	1	2	3
	25:75	2	4	5
	50:50	2	4	5
	75:25	2	4	5
	100:0	1	3	4

[093] A maticidade é avaliada em uma escala de 0 a 5, indicando um grau de maticidade que vai de baixo a muito elevado, respectivamente.

[094] A leitura dos resultados indica que em taxas baixas de cargas totais (1,5%), a associação sílica/dióxido de titânio já produz uma maticidade comparável com a que é obtida com o dióxido de titânio sozinho.

[095] Esse efeito é confirmado quando a taxa de cargas totais aumenta.

[096] Além disso, pode-se também observar uma sinergia entre as duas cargas inorgânicas dióxido de titânio e sulfeto de zinco, por exemplo, uma vez que a partir de 2% de cargas totais, a maticidade obtida com essa associação é superior em todos os casos à maticidade obtida – quando a quantidade de cargas é igual – com o sulfeto de zinco sozinho, mas também com o dióxido de titânio sozinho.

[097] A presente invenção demonstra assim, claramente, que é possível obter, graças a associações de agentes de maticidade, graus de maticidades jamais atingidos com uma quantidade igual de um único agente de maticidade.

REIVINDICAÇÕES

1. USO DE UMA ASSOCIAÇÃO DE CARGAS INORGÂNICAS, caracterizado pelo fato de ser como aditivo em composições poliméricas termoplásticas a fim de aprimorar seu grau de maticidade em relação à mesma composição polimérica termoplástica compreendendo dióxido de titânio ou sulfeto de zinco em uma quantidade igual como carga inorgânica única, em que a associação compreende duas cargas inorgânicas selecionadas entre o sulfeto de zinco e o dióxido de titânio, e em que a proporção em peso das cargas inorgânicas em relação ao peso total da composição polimérica é de 2% a 3%.

2. USO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato das cargas inorgânicas estarem presentes em associações binárias em proporções em peso que variam de 1:99 a 99:1.

3. USO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo fato do polímero termoplástico que compõe a matriz termoplástica da composição polimérica ser selecionado entre as polilactonas, os poliuretanos, os policarbonatos, as polissulfonas, os poliéteres, as policetonas, as poliamidas, os poli-(óxidos de arileno), os poli-(sulfetos de arileno), as polieterimidas, os polímeros vinílicos e seus copolímeros, os copolímeros etilenoacetato de vinila, os polímeros e copolímeros acrílicos, os poliacrilatos e seus copolímeros, as poliolefinas, os ionômeros, as poli-(epicloridrinas), os poli-(uretano)s, as polissulfonas, as resinas furano, os plásticos de celulose-éster, os silicones e as misturas de pelo menos dois dos polímeros anteriores.

4. USO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato do polímero termoplástico que compõe a matriz termoplástica da composição polimérica ser à base de poliamida.

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

caracterizado pelo fato do polímero termoplástico que compõe a matriz termoplástica da composição polimérica ser uma poliamida selecionada entre a poliamida 6, a poliamida 6.6, a poliamida 11, a poliamida 12, a poliamida 4, as poliamidas 4-6, 6-10, 6-12, 6-36, 12-12, as poliamidas semi-aromáticas obtidas a partir do ácido tereftálico e/ou isoftálico.

6. COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA TERMOPLÁSTICA, caracterizada pelo fato de compreender uma proporção em peso de cargas inorgânicas em relação ao peso total da composição polimérica de 2% a 3% de uma associação de cargas inorgânicas, em que a associação compreende duas cargas inorgânicas selecionadas entre o sulfeto de zinco e o dióxido de titânio, com exceção das composições poliméricas com matriz de poliéster que compreendem uma associação binária de dióxido de titânio e de sulfeto de zinco.

7. ARTIGO, caracterizado pelo fato de ser obtido a partir da composição conforme descrita na reivindicação 6.

8. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de ser em forma de fios, fibras ou filamentos.

9. SUPERFÍCIE FLOCADA DE GRANDE MATICIDADE, caracterizada pelo fato de compreender um ou mais artigos conforme descritos em uma das reivindicações 7 a 8.