



Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0821385-2

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0821385-2

(22) Data do Depósito: 18/12/2008

(43) Data da Publicação do Pedido: 02/07/2009

(51) Classificação Internacional: B29B 9/14; B29B 15/12; C03C 25/255; C08J 5/08; C08K 7/14; B29B 9/06; B29K 23/00.

(52) Classificação CPC: B29B 9/14; B29B 15/122; C03C 25/255; C08J 5/08; C08K 7/14; B29B 9/06; B29K 2023/12; C08J 2323/10.

(30) Prioridade Unionista: EP 07 024897.6 de 21/12/2007.

(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÕES TERMOPLÁSTICAS REFORÇADAS COM FIBRA DE VIDRO LONGA

(73) Titular: SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION. Endereço: P.O. Box 5101, Riyadh 11422, ARÁBIA SAUDITA(SA)

(72) Inventor: MARIA SOLIMAN; RAMON HUBERTUS ANNA MARIA MEIJERS; JOSEPH PAULUS HUBERTUS BOYENS; JOHANNES HENRICUS THEODORUS DAALMANS.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 18/12/2008, observadas as condições legais

Expedida em: 11/12/2018

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÕES TERMOPLÁSTICAS REFORÇADAS COM FIBRA DE VIDRO LONGA".

[001] A presente invenção refere-se a um processo para a produção de uma composição termoplástica reforçada com fibra de vidro longa, que compreende uma etapa de aplicação de um revestimento de polímero termoplástico em torno de um fio de multifilamento.

[002] Tal processo é conhecido pela publicação EP 0994978 B1. Este documento divulga um processo para a produção de composições reforçadas com fibra de vidro, que compreende as etapas de formar um grande número de filamentos; aplicação de revestimento sobre os filamentos, especificamente os filamentos individuais, com uma composição não aquosa para dimensionamento, subsequentemente coletando os filamentos de vidro em um fio e então aplicando um revestimento de resina de polímero ao redor do fio em multifilamento de vidro, de modo geral, depois de uma armazenagem intermediária do fio enrolado em uma embalagem. A composição não aquosa para dimensionamento compreende um ou mais formadores de filme, que têm um ponto de fusão de 30 a 60°C e uma viscosidade de 0,08 a 0,4 Pa s (75 a 400cPs) a 100°C e 0,1 - 5% em peso de um ou mais agentes de acoplamento de silano. O fio de multifilamento de vidro contém uma grande quantidade de composição para dimensionamento, por exemplo, desde aproximadamente 3,5% até aproximadamente 10% em peso, como determinado pela perda no método de ignição.

[003] Introduzidos há mais do que meio século, os plásticos reforçados com fibra são materiais compósitos com uma ampla faixa de aplicações na indústria, por exemplo, nas indústrias aeroespacial, automotiva, de transportes, de edifícios e de construções. O termo "compósito" pode ser aplicado a qualquer combinação de materiais individuais, por exemplo, para um polímero termoplástico (a matriz) em que

foram dispersas fibras (carga de reforço). Uma grande diversidade de fibras orgânicas, inclusive fibras sintéticas, tais como poliamida, politetrafluoroetileno, poliésteres, fibras naturais, tais como algodão, cânhamo, linho, juta e fibras inorgânicas, tais como fibras de vidro e fibras de carbono são muitas vezes usadas como reforços em materiais compósitos.

[004] A indústria de plásticos reforçados vem usando fibras de vidro em diferentes formas para reforçar matrizes de polímero para produzir uma diversidade de produtos. As fibras de vidro são, de modo geral, fornecidas com um grande número de filamentos contínuos, muito longos, e podem estar na forma de fios, fios torcidos, ou filamentos. Um filamento é uma fibra individual de material de reforço. Um fio é um grande número de filamentos enrolados. Os fios são coleções de filamentos ou de fios torcidos. Um fio torcido refere-se a uma coleção de fios enrolados em uma embalagem.

[005] No processo de fabricação de fibras de vidro usadas para reforço polimérico, um grande número de filamentos de vidro é, de modo geral, puxado a partir de uma massa fundida de vidro através de um mancal ou placa com orifícios. Enquanto os filamentos estão sendo puxados e antes de eles serem reunidos em um fio, uma composição para tratamento químico, conhecida também como composição para dimensionamento, é aplicada aos mesmos. Esta composição para dimensionamento é necessária para impedir a abrasão entre os filamentos quando os filamentos são reunidos em fio, para evitar formação de carga estática e para melhorar a compatibilidade do filamento com os polímeros termoplásticos que eles precisam reforçar. A substância química do dimensionamento varia pela aplicação; por exemplo, ela pode ser formulada para melhorar a capacidade de umedecimento da fibra durante a impregnação com resina termoplástica, reduzindo desse modo o tempo de fabricação do compósito. As composições para

dimensionamento são de modo geral sistemas à base de solvente, de fusão, ou de cura por radiação. A composição à base de solvente para dimensionamentos compreende materiais orgânicos que são, de modo geral, dispersos, dissolvidos, ou suspensos como composições aquosas. A composição aquosa contém tradicionalmente materiais formadores de filme, agentes de acoplamento que melhoram a adesão entre a fibra e a matriz de resina e lubrificantes que, de modo geral, evitam danificar as superfícies dos filamentos; vários exemplos de composições aquosas são divulgados, por exemplo, nos documentos US 4728573, WO 95/11800 e EP 0206189A1. Os documentos US 4537610 e US 3783001 divulgam a aplicação de um material para revestimento à base de termoplástico não aquoso, fundido a quente, a filamentos contínuos. São divulgadas substâncias químicas orgânicas baseadas em cura por radiação, por exemplo, na US 5171634 e na US 5011523. Tipicamente, na produção de fibra de vidro, os filamentos fiados são primeiro tratados com a composição para dimensionamento e então reunidos em um fio, cujo fio é então enrolado ao redor de uma bobina de captura para formar uma embalagem; a embalagem também é citada na técnica como um fio torcido. Os fios são secos na forma de embalagem ou eles são primeiro cortados ou partidos em segmentos de comprimento desejado e então secos. Uma ampla variedade de propriedades de artigo pode ser conseguida por seleção, por exemplo, do tipo de vidro apropriado, do diâmetro do filamento, da composição para dimensionamento e das formas das fibras.

[006] Na produção de composições de fibra de vidro curta ou de compostos, os fios partidos de comprimento predeterminado são misturados com um polímero termoplástico em uma extrusora, na qual a integridade dos fios de fibra de vidro é destruída e as fibras de vidro são dispersas no polímero termoplástico fundido; devido à ruptura da fibra, o comprimento da fibra é diminuído durante este processo, tipi-

camente até bem abaixo de 1 mm. O composto obtido é formado em pelotas. Estas pelotas são fornecidas consecutivamente a uma máquina de moldagem por injeção, ou de moldagem por compressão, e transformadas em artigos moldados.

[007] As composições de polímero termoplástico reforçadas com fibra de vidro longa, opcionalmente, na forma de, por exemplo, pelotas ou de grânulos, também estão sendo usadas na indústria porque elas possuem excelente resistência mecânica, resistência térmica e capacidade de se formar. As composições de polímero termoplástico reforçadas com fibra de vidro longa são, de modo geral, preparadas por um processo de revestimento ou de cobertura dos fios, por extrusão transversal, ou por diversas técnicas de pultrusão. Pelo uso destas tecnologias, são formados fios de fibra impregnados ou revestidos; estes podem então ser cortados em pedaços, as pelotas ou os grânulos assim obtidos sendo adequados para processamento adicional, isto é, para moldagem por injeção e moldagem por compressão, assim como para moldagem por extrusão por processos de compressão, em artigos (semi) acabados. As composições de polímero reforçadas com fibra de vidro longa contêm fibras de vidros que possuem um comprimento de pelo menos 1 mm, muitas vezes de pelo menos 2 mm e tipicamente entre 5 e 20 mm. Como um resultado, as fibras de vidro em artigos moldados feitos com as composições de polímero reforçadas com fibra de vidro longa, de modo geral, são de maior comprimento do que em artigos feitos de composições de fibra de vidro curta, resultando em melhores propriedades mecânicas.

[008] Em um processo de pultrusão, um feixe de filamentos de vidro contínuos é espalhado em filamentos individuais e puxados através de uma matriz de impregnação, na qual é injetado o termoplástico fundido, visando umedecer e impregnar inteiramente cada filamento com o termoplástico fundido. Um fio de diâmetro de em torno de 3 mm

é puxado da matriz e então resfriado. Finalmente o fio é cortado em segmentos do comprimento desejado. As fibras de vidro estão, de modo geral, paralelas entre si no segmento, com cada fibra estando individualmente circundada pelo termoplástico.

[009] O processo de proteção ou de revestimento do fio é feito sem umedecer as fibras individualmente com termoplástico, porém formando uma revestimento externo, também denominado revestimento ou camada externa, de um material termoplástico ao redor da superfície do multifilamento contínuo. O filamento contínuo revestido é cortado em pelotas ou em grânulos de comprimento desejado, por exemplo de aproximadamente 12 mm de comprimento, em que as fibras estão, de modo geral, paralelas entre si e têm o mesmo comprimento que as pelotas ou os grânulos. As pelotas são ainda aplicadas a uma máquina para moldagem por injeção, ou para moldagem por compressão, e durante esta etapa de moldagem as fibras de vidro são dispersas dentro do polímero termoplástico e formadas em artigos moldados (semi) acabados. Para melhorar ainda as propriedades dos artigos moldados, o fio contínuo pode ser tratado com um revestimento ou com uma composição de impregnação antes de aplicar uma revestimento de polímero termoplástico. Por exemplo, na US 4486373 é descrito um processo em que um fio torcido de vidro é primeiro imerso em uma solução de uma resina epóxi que pode ser curada termicamente em um solvente volátil. Durante a moldagem subsequente da composição obtida, a resina epóxi é curada simultaneamente com a dispersão das fibras. Na NL 1010646 e na EP 1364760 A1 são divulgados processos em que um fio de fibra de vidro é primeiro revestido com um polipropileno de baixa viscosidade e, em seguida, com um segundo polipropileno de viscosidade maior do que no estado fundido. Na NL 1010646 é indicado que a impregnação de fibras com o primeiro polímero de menor viscosidade é obtida somente se os filamentos

no fio forem primeiro espalhados, porém que tal impregnação não seria essencial para a obtenção de produtos com boas propriedades mecânicas. A EP 1364760 A1, em contraste, se aplica a uma ferramenta especial para impregnar os feixes de fibra com uma quantidade relativamente grande de polímero.

[0010] Um inconveniente do processo conhecido divulgado no documento EP 0994978 B1 é a grande quantidade da composição para dimensionamento que é aplicada sobre os filamentos de vidro diretamente depois da fiação, em combinação com o seu ponto de fusão, o que resulta na redistribuição da composição para dimensionamento nas fibras embaladas durante a armazenagem e o transporte a várias condições de temperatura e também que causa dificuldades na manipulação e no desenrolamento das embalagens, sujando o equipamento em contato com as fibras, flutuações na estabilidade e na reprodutibilidade da produção durante a etapa de revestimento, e assim resultando em variações da qualidade dos produtos e das pelotas, ou dos grânulos, de termoplástico reforçados com fibra de vidro longa durante a manipulação e o transporte.

[0011] O objetivo da invenção é, portanto, fornecer um processo que não apresente as desvantagens desta técnica anterior.

[0012] Este objetivo é alcançado, de acordo com a invenção, com um processo como definido pelas reivindicações. Mais especificamente, a invenção refere-se a um processo para a produção de uma composição termoplástica de polímero reforçada com fibra de vidro longa, que compreende as etapas subsequentes de a) desenrolar de uma embalagem pelo menos um fio multifilamento de vidro contínuo que contenha no máximo 2% em massa da composição para dimensionamento; b) aplicar de 0,5 até 20% em massa de um agente de impregnação ao pelo menos dito fio de multifilamento de vidro contínuo para formar um fio de multifilamento contínuo impregnado; c) aplicar um re-

vestimento de polímero termoplástico ao redor do fio de multifilamento contínuo impregnado para formar um fio de multifilamento contínuo revestido, em que o agente de impregnação é não volátil, tem um ponto de fusão de pelo menos 20° C abaixo do ponto de fusão da matriz termoplástica, tem uma viscosidade de desde 2,5 a 100 mm²/s (2,5 a 100 cS) à temperatura da aplicação e é compatível com o polímero termoplástico a ser reforçado.

[0013] Surpreendentemente, o processo de acordo com a invenção, em que uma quantidade relativamente grande, isto é, de desde 0,5 até 20% em massa, de um determinado agente de impregnação são aplicados, a pelo menos um fio em multifilamento de vidro contínuo depois de desenrolá-lo da embalagem de fio torcido e em linha com a etapa subsequente de formação do revestimento, que tenha no máximo 2% em massa da composição para dimensionamento, permite a manipulação sem perturbações e desenrolamento de embalagens, sem sujeira do equipamento usado, produção estável e constante, e boa reprodutibilidade durante a etapa de revestimento e resulta em produtos termoplásticos reforçados com fibra de vidro longa de qualidade constante e em pelotas que não apresentem e nem desenvolvam filamentos fofos ou livres de vidro durante a manipulação e o transporte.

[0014] O documento EP 0921919B1 também divulga a fabricação de um fio compósito revestido com termoplástico, mas neste processo um grande número de filamentos de vidro individuais são primeiro revestidos com uma composição para dimensionamento e então reunidos em um fio em multifilamento impregnado antes de aplicação de um revestimento. Desse modo, esta referência não divulga nem sugere a aplicação de um agente de impregnação a um grande número de filamentos, depois que eles foram enfeixados em um fio.

[0015] A NL 1010646 e a EP 1364760A1, ambas, divulgam um

processo em que um feixe de fibra de vidro é primeiro revestido ou impregnado com um primeiro polipropileno de viscosidade específica e, em seguida, revestido com um segundo polipropileno de viscosidade maior, porém estes documentos não ensinam a aplicação de um agente de impregnação como definido e que tenha a viscosidade muito baixa como especificado pela presente invenção.

[0016] Uma outra vantagem do processo de acordo com a invenção é que ele permite excelente flexibilidade no uso de qualquer tipo de fibra de vidro de reforço adequada para uma matriz de polímero termoplástico específica. Além disso, o processo de acordo com a invenção pode ser operado a altas taxas de circulação de material com a qualidade constante do produto. Uma outra vantagem é que o processo de acordo com a invenção permite a produção de artigos de composições de polímero termoplástico reforçadas com fibra de vidro longa, em que os filamentos de vidro são dispersos homogeneamente durante o processo de moldagem, resultando em um artigo moldado que tem uma superfície de boa qualidade e boas propriedades mecânicas, em particular alta resistência à tração e alta resistência ao impacto

[0017] O processo para a produção de uma composição de polímero termoplástico reforçada com fibra de vidro longa, de acordo com a presente invenção, compreende uma etapa de desenrolamento de uma embalagem de pelo menos um fio em multifilamento de vidro contínuo que contenha no máximo 2% em massa de uma composição para dimensionamento.

[0018] Os fios em multifilamento de vidro que contêm uma composição para dimensionamento e sua preparação são conhecidos na técnica. Os filamentos de vidro podem ter sido formados por qualquer método conhecido dos versados na técnica. Particularmente, os filamentos de vidro foram formados por um processo de fiação da massa

fundida.

[0019] A aplicação de uma composição para dimensionamento aos filamentos de vidro formados também é bem conhecida na técnica. Exemplos adequados de composição convencional para dimensionamentos incluem composições à base de solvente, tais como um material orgânico dissolvido em soluções aquosas ou disperso em água, e composições à base de massa fundida ou cura por radiação. Mais particularmente, uma composição aquosa para dimensionamento é tradicionalmente aplicada nos filamentos de vidro individuais.

[0020] Como já descrito na técnica, por exemplo, nos documentos EP 1460166 A1, EP 0206189 A1, ou US 4338233, a composição aquosa para dimensionamento tipicamente inclui formadores de filme, agentes de acoplamento e outros componentes adicionais. Os formadores de filme estão, de modo geral, presentes em quantidade eficaz para proteger fibras da abrasão interfilamentos e para fornecer integridade e processabilidade para fios de fibra depois que estes são secos. Exemplos adequados de formadores de filme, de modo geral, incluem poliuretanos, poliésteres, tais como policaprolactona, poliolefinas, poli-amidas. Já é reconhecido na técnica que o formador de filme deve ser miscível com o polímero a ser reforçado. Por exemplo, a policaprolactona pode ser usada como um formador de filme quando for usado nylon como o polímero a ser reforçado; para reforçar os polipropilenos, os formadores de filme adequados, de modo geral, compreendem ceras de poliolefina.

[0021] Os agentes de acoplamento são, de modo geral, usados para melhorar a adesão entre a matriz do polímero termoplástico e os reforços de fibra. Exemplos adequados de agentes de acoplamento na técnica, como estão sendo usados para as fibras de vidros, incluem silanos organofuncionais. Mais particularmente, o agente de acoplamento que foi adicionado à composição para dimensionamento é um

aminossilano, tais como aminometil-trimetoxissilano, N-(beta-aminoetil)-gama-aminopropil-trimetoxissilano, gama-aminopropil-trimetoxissilano, gama-metilaminopropil-trimetoxissilano, delta-aminobutil-trietoxissilano, 1,4-aminofenil-trimetoxissilano. Em uma modalidade preferida do processo da invenção, as fibras de vidro que têm uma composição para dimensionamento que contém um aminosilano são aplicadas como fios em multifilamento, para resultar em boa adesão à matriz termoplástica. Quaisquer outros componentes adicionais conhecidos do versado na técnica podem estar presentes na composição para dimensionamento. Exemplos adequados incluem lubrificantes, usados para evitar danos aos filamentos por abrasão, agentes antiestáticos, agentes reticulantes, plastificantes, tensoativos, agentes de nucleação, antioxidantes, pigmentos e quaisquer combinações dos mesmos.

[0022] Tipicamente, depois da aplicação do agente de dimensionamento sobre os filamentos de vidro, os filamentos são enfeixados em fios e, em seguida, enrolados em bobinas para formar uma embalagem. Um fio(s) em multifilamento de vidro contínuo contendo no máximo 2% em massa de uma composição para dimensionamento é empregado no processo da presente invenção. De preferência, é usado um fio(s) em multifilamento de vidro contínuo contendo desde 0,1 até 1% em massa da composição para dimensionamento, como determinado pela perda por ignição (LOI). A perda por ignição é uma técnica bem conhecida para determinar a quantidade de composição para dimensionamento nas fibras de vidro. De preferência, são empregados fio(s) que compreendem multifilamentos de vidro contínuos sobre os quais foi aplicada uma composição para dimensionamento como dispersão aquosa no processo de acordo com a invenção.

[0023] A densidade do filamento do fio em multifilamento contínuo de vidro pode variar dentro de amplos limites. De preferência, o fio em

multifilamento contínuo pode ter desde 500 até 10000 filamentos de vidro/fio e mais preferivelmente desde 2000 até 5000 filamentos de vidro/fio, por causa da grande circulação de material. O diâmetro dos filamentos de vidro no fio em multifilamento contínuo pode variar amplamente. De preferência, o diâmetro dos filamentos de vidro está na faixa de 5 a 50 microns, mais preferivelmente de 10 a 30 microns e mais preferivelmente ainda de 15 a 25 microns. Os diâmetros dos filamentos de vidro fora destas faixas tendem a resultar em uma diminuição das propriedades mecânicas e/ou de abrasão melhorada do equipamento usado.

[0024] O processo da presente invenção compreende uma etapa subsequente de aplicação de desde 0,5 até 20% em massa de agente de impregnação ao dito pelo menos um fio, para formar pelo menos um fio em multifilamento impregnado contínuo, em que o dito agente de impregnação não é volátil, tem um ponto de fusão do agente de impregnação de pelo menos em torno de 20° C abaixo do ponto de fusão da matriz termoplástica, tem uma viscosidade de desde 2,5 a 100 mm²/s (2,5 a 100 cS) à temperatura de aplicação e é compatível com o polímero termoplástico a ser reforçado.

[0025] De acordo com a presente invenção, a etapa de aplicação do agente de impregnação específico ocorre depois do desenrolamento do(s) fio(s) em multifilamento contínuo embalado que contém a composição para dimensionamento e em linha com a etapa de aplicação de um revestimento de polímero termoplástico ao redor do(s) fio(s) em multifilamento contínuo(s) empregado(s). "Em linha" significa que não é realizada etapa intermediária alguma, tal como, por exemplo, armazenagem ou resfriamento, entre a etapa de aplicação do agente de impregnação e a etapa de aplicação do revestimento de polímero termoplástico. Na prática, ambas as etapas podem ser realizadas diretamente uma depois da outra, significando, por exemplo que o

agente de impregnação ainda tem substancialmente a mesma ou a temperatura similar e baixa viscosidade como durante a sua etapa de aplicação.

[0026] Entre as etapas de desenrolamento e de impregnação do feixe de fibra de vidro, podem ser, opcionalmente, aplicadas etapas adicionais conhecidas de uma pessoa versada, como preaquecimento das fibras de vidro ou espalhamento dos filamentos de vidro puxando o fio sobre peças de direcionamento ou peças de ruptura de integridade. É, entretanto, uma vantagem do presente processo que tais etapas não sejam necessárias para se obter produtos de boa qualidade a alta velocidade.

[0027] O agente de impregnação usado no processo de acordo com a presente invenção é pelo menos um composto que é compatível com o polímero termoplástico a ser reforçado, permitindo melhorar a dispersão das fibras na matriz de polímero termoplástico durante o processo de moldagem.

[0028] A viscosidade do agente de impregnação deve ser menor do que $100 \text{ mm}^2/\text{s}$ (100 cS), de preferência menor do que $75 \text{ mm}^2/\text{s}$ (75 cS) e mais preferivelmente menor do que $25 \text{ mm}^2/\text{s}$ (25 cS) à temperatura de aplicação. A viscosidade do agente de impregnação deve ser maior do que do que $2,5 \text{ mm}^2/\text{s}$ (2,5 cS), de preferência maior do que do que $5 \text{ mm}^2/\text{s}$ (5 cS) e mais preferivelmente maior do que do que $7 \text{ mm}^2/\text{s}$ (7 cS) à temperatura de aplicação. Um agente de impregnação que tenha uma viscosidade maior do que $100 \text{ mm}^2/\text{s}$ (100 cS) é difícil de se aplicar ao fio em multifilamento de vidro contínuo. É necessária baixa viscosidade para facilitar bom desempenho de umedecimento das fibras, porém um agente de impregnação que tem uma viscosidade menor do que $2,5 \text{ mm}^2/\text{s}$ (2,5 cS) é difícil de se manipular, por exemplo, a quantidade a ser aplicada é difícil de se controlar e o agente de impregnação pode se tornar volátil. Sem que se deseje ficar

preso a uma teoria qualquer, os inventores acreditam que a impregnação dos fios contínuos de vidro em multifilamentos, sem a separação ou a difusão dos filamentos individuais, pelo agente de impregnação, é acionada principalmente por forças capilares.

[0029] O ponto de fusão do agente de impregnação é de pelo menos, aproximadamente, 20° C abaixo do ponto de fusão da matriz do termoplástico. Sem que se deseje ficar preso a qualquer teoria, os inventores acreditam que esta diferença em pontos de fusão e, assim, em pontos de solidificação ou de cristalização, promove a impregnação da fibra também depois da aplicação do revestimento termoplástico e resfriamento do fio revestido e a dispersão da fibra durante a moldagem subsequente. De preferência, o agente de impregnação tem um ponto de fusão de pelo menos 25 ou 30° C abaixo do ponto de fusão da matriz termoplástica. Por exemplo, quando a matriz de polímero termoplástico for polipropileno, que tem um ponto de fusão de em torno de 160° C, o ponto de fusão do agente de impregnação pode ser de no máximo em torno de 140° C.

[0030] A temperatura de aplicação é selecionada de modo que seja obtida a faixa de viscosidade desejada e está de preferência abaixo da temperatura de autoignição do agente de impregnação. Por exemplo, quando a matriz for polipropileno, a temperatura de aplicação do agente de impregnação pode ser de desde 15 até 200° C.

[0031] A quantidade de agente de impregnação aplicada ao fio de multifilamento de vidro depende da matriz termoplástica, no tamanho (diâmetro) dos filamentos que formam o fio contínuo e do tipo de dimensionamento que está na superfície das fibras. De acordo com a presente invenção, a quantidade de agente de impregnação aplicado ao fio em multifilamento contínuo de vidro deve ser maior do que 0,5% em massa, de preferência é maior do que 2% em massa, mais preferivelmente maior do que 4% em massa e mais preferivelmente ainda

maior do que 6% em massa; porém deve ser menor do que 20% em massa, de preferência é menor do que 18% em massa, mais preferivelmente menor do que 15% em massa e mais preferivelmente ainda menor do que 12% em massa. Uma certa quantidade mínima de agente de impregnação é necessária para ajudar na dispersão homogênea de fibras de vidro na matriz do polímero termoplástico durante a moldagem, porém a quantidade não deve ser tão alta, porque um excesso do agente pode resultar na diminuição das propriedades mecânicas dos artigos moldados. Estabeleceu-se que quando menor a viscosidade, menos agente de impregnação pode ser aplicado. Por exemplo, no caso a matriz de termoplástico é homopolímero de polipropileno com um índice de fluidez MFI de 25 a 65 g/10 min (230° C/2,16 kg) e os longos filamentos de vidro de reforço têm um diâmetro de 19 microns, o agente de impregnação sendo, de preferência, aplicado ao fio em multifilamento em uma quantidade de desde 2 até 10% em massa.

[0032] De acordo com a presente invenção, o agente de impregnação deve ser compatível com o polímero termoplástico a ser reforçado e pode até mesmo ser solúvel no dito polímero. O versado pode selecionar combinações adequadas baseadas no conhecimento geral e também pode encontrar tais combinações na técnica. Exemplos de agentes de impregnação adequados incluem compostos de baixa massa molar, por exemplo baixa massa molar ou poliuretanas oligoméricas, poliésteres, tais como poliésteres insaturados, policaprolactonas, polietilenotereftalato, poli(alfa-olefinas), tais como polietilenos e polipropilenos altamente ramificados, poliamidas, tais como nylons e outras resinas de hidrocarboneto. Como regra geral, uma matriz de polímero termoplástico polar requer o uso de um agente de impregnação que contém grupos funcionais polares; uma matriz de polímero não polar envolve o uso de um agente de impregnação que tem caráter não polar, respectivamente. Por exemplo, para reforçar uma polia-

mida ou um poliéster, o agente de impregnação pode compreender poliuretanas ou poliésteres de baixo peso molecular, como uma polycaprolactona. Para o reforço de polipropilenos, o agente de impregnação pode compreender poli(alfa-olefinas) altamente ramificadas, tais como ceras de polietileno, polipropilenos de baixo peso molecular modificados, óleos minerais, tais como, parafina ou silicone, e quaisquer misturas destes compostos. De preferência, o agente de impregnação compreende uma poli(alfa-olefina) altamente ramificada e, mais preferivelmente, o agente de impregnação é uma cera de polietileno altamente ramificada, no caso o polímero termoplástico a ser reforçado sendo o polipropileno; a cera opcionalmente sendo misturada, por exemplo, com desde 10 até 80, de preferência de 20 - 70% em massa de um óleo hidrocarboneto, ou cera, como um óleo ou cera de parafina, para atingir o nível de viscosidade desejado.

[0033] De acordo com a presente invenção, o agente de impregnação é não volátil e substancialmente livre de solvente. O fato de ser não volátil significa que o agente de impregnação não evapora sob as condições de aplicação e de processamento aplicadas; isto é, tem um ponto ou uma faixa de ebulição maior do que as ditas temperaturas de processamento. No contexto da presente aplicação, "substancialmente livre de solvente" significa que o agente de impregnação contém menos do que 10% em massa de solvente, de preferência menos do que 5% em massa de solvente. Mais preferivelmente ainda, o agente de impregnação não contém solvente orgânico algum.

[0034] O agente de impregnação pode também ser misturado com outros aditivos conhecidos na técnica. Exemplos adequados incluem lubrificantes; agentes antiestáticos; estabilizadores de UV; plastificantes; tensoativos; agentes de nucleação; antioxidantes; pigmentos; corantes; e promotores de adesão, tais como polipropileno modificado que tenha grupos reativos maleados; e quaisquer combinações dos

mesmos, contanto que a viscosidade permaneça dentro da faixa desejada.

[0035] Qualquer método conhecido na técnica pode ser usado para aplicar o agente de impregnação líquido ao fio em multifilamento contínuo de vidro. Os métodos adequados para a aplicação do agente de impregnação aos fios em multifilamento contínuos incluem aplicadores que tenham esteiras, cilindros e aplicadores de massa fundida a quente. Tais métodos estão, por exemplo, descritos nos documentos EP 0921919 B1 e EP 0994978 B1, na EP 0397505 B1 e referências citadas nos mesmos. O método usado deve permitir a aplicação de uma quantidade constante de agente de impregnação ao fio em multifilamento contínuo.

[0036] A etapa subsequente do processo de acordo com a invenção é a aplicação de um revestimento de polímero termoplástico ao redor do fio em multifilamento contínuo de vidro impregnado para formar um fio em multifilamento contínuo de vidro revestido.

[0037] Como sabido na técnica, um revestimento pode ser aplicado ao redor do fio de vidro contínuo por diversas razões, por exemplo para proteger o fio de elementos externos, para esticar o fio e para fornecer um material em particular sobre o fio para processamento subsequente em artigos moldados. Exemplos adequados de polímeros termoplásticos, de modo geral, usados no processo de revestimento, incluem poliamidas, tais como poliamida 6, poliamida 66 ou poliamida 46; poliolefinas como polipropilenos e polietilenos; poliésteres, tais como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno; policarbonatos; sulfeto de polifenileno; poliuretanas; também qualquer tipo de misturas de polímero e compostos; e quaisquer combinações dos mesmos. Mais particularmente, podem ser usados polipropileno, tereftalato de polibutileno e poliamida 6. De preferência, o polímero termoplástico usado no processo de revestimento é um polipropileno cristalino, como

um homopolímero de propileno, copolímero aleatório, ou um chamado copolímero heterofásico de propileno e etileno e/ou uma outra alfa-olefina.

[0038] O polímero termoplástico pode ainda conter um ou mais dos aditivos usuais, tais como estabilizadores, auxiliares de processamento, modificadores de impacto, retardadores de chama, agentes de expulsão de ácido, cargas inorgânicas, colorantes, ou componentes que melhorem mais ainda as propriedades do composto reforçado, tais como compostos que melhoram a ligação interfacial entre o polímero e os filamentos de vidro. Um exemplo dos últimos compostos é uma poliolefina funcionalizada, como um polipropileno maleado, no caso o termoplástico sendo um polipropileno.

[0039] Qualquer método conhecido na técnica para aplicar um revestimento de polímero termoplástico ao redor do fio em multifilamento contínuo pode ser usado na presente invenção. O processo de revestimento ou de cobertura do fio, tipicamente, envolve a aplicação de uma camada de polímero sobre a superfície externa do fio de vidro contínuo enquanto este passa através da massa fundida de polímero em uma matriz. Os documentos EP 0921919 B1 e EP 0994978 B1 descrevem um método de revestimento típico ou de cobertura do fio.

[0040] De acordo com a presente invenção, os fios em multifilamento contínuos revestidos resultantes compreendem um núcleo com um determinado fio em multifilamento de vidro impregnado e um revestimento que compreende um polímero termoplástico.

[0041] O processo da invenção pode ainda compreender uma etapa em que os fios em multifilamento contínuos de vidro revestidos são cortados ou partidos em pelotas ou grânulos de fibra longa de comprimento desejado, adequados para o processamento adicional em artigos (semi) acabados. Qualquer método conhecido na técnica, tal como o uso dos dispositivos mencionados no documento EP 0994978 B1,

pode ser usado na presente invenção. O comprimento das fibras de vidro nas pelotas ou grânulos é tipicamente, substancialmente, o mesmo que a pelota ou grânulo em comprimento e pode variar de 2 a 50 mm, de preferência de 5 a 30 mm, mais preferivelmente de 6 a 20 mm e mais preferivelmente ainda de 10 a 15 mm. A quantidade de fibras de vidro nas pelotas ou nos grânulos obtidos com o processo de acordo com a invenção pode variar entre 5 e 90% em massa, baseado na massa total da composição, de preferência entre 20 e 65% em massa, dependendo das propriedades desejadas e do uso final.

[0042] O processo de acordo com a presente invenção pode compreender uma outra etapa de moldagem da composição termoplástica de polímero reforçada com fibra de vidro longa em artigos (semi) acabados. Exemplos adequados de processos de moldagem incluem moldagem por injeção, moldagem por compressão, extrusão, e moldagem por extrusão e compressão. A moldagem por injeção é amplamente usada para produzir artigos tais como peças externas para automóveis, tal como amortecedores, peças internas para automóveis, tais como painéis de instrumentos, ou peças para automóveis sob o capô. A extrusão é amplamente usada para produzir artigos tais como bastões, folhas e tubos. O comprimento do vidro no artigo moldado obtido com o processo de acordo com a invenção pode variar em uma ampla faixa, dependendo, por exemplo, das técnicas de processamento e do comprimento inicial da fibra de vidro, e para se adequar a aplicações especiais, por exemplo, o comprimento pode variar entre 0,5 e 25 mm. De preferência, o comprimento médio da fibra de vidro é de pelo menos 1 mm, mais preferivelmente de pelo menos 2 mm.

[0043] A invenção também se refere aos artigos moldados, feitos com a composição termoplástica de polímero reforçada com fibra de vidro longa como obtida com o processo de acordo com a invenção.

[0044] A invenção será ainda elucidada com referência aos se-

guintes experimentos não limitativos.

MÉTODOS

[0045] Foram preparadas composições de polímero termoplástico reforçadas com fibra de vidro longa e, em seguida, cortadas em grânulos; a determinação subsequente das propriedades, tais como resistência isotrópica, módulo isotrópico e impacto de dardo em queda, foi feita em corpos de prova moldados por injeção.

[0046] A moldagem por injeção de placas para contagem de mancha branca foi realizada em uma máquina Stork ST300 com um molde que tem dimensões de 510 x 310 x 2 mm. A contagem de manchas brancas foi baseada na observação visual da quantidade de feixes insuficientemente dispersos de filamentos versus o fundo negro, como uma média de 15 placas. Uma placa moldada que tem uma contagem média de no máximo 5 manchas brancas é, de modo geral, considerada para representar um artigo com boa aparência. A moldagem por injeção de amostras para medir a resistência isotrópica e o módulo isotrópico foi feita em uma máquina Stork ST300 que usa um molde com dimensões de 270 x 310 x 3 mm. Os tipos de corpos de prova como definidos por ISO 527/1 B foram usinados a partir de placas obtidas ou cortados por jato de água, tomando-se o cuidado para se obter bordas lisas dos corpos de prova.

[0047] O teste de tração foi realizado de acordo com ISO 527/4. A velocidade do teste para determinar o módulo e a resistência à tração foi de 5 mm/minuto. Foram testados pelo menos 6 corpos de prova por orientação (0°, 45° e 90°). O teste e os métodos de cálculo são descritos por J. Reichhold, A. Ruegg e W. Schijve em "Internationale AVK-Tagung", Stuttgart, 5-6 de novembro de 2007, "Long Fibre Thermoplastic Materials (LFT) - Material properties properly characterised" A11, 119-138.

[0048] A determinação da resistência ao impacto pelo dardo em

queda (FDI) foi realizada de acordo com a ISO 6603-A3, sendo que o dardo tinha um diâmetro de 20 mm e uma ponta hemisférica; a massa total do dardo mais o peso adicional foi de 22,63 kg; o dardo caiu de uma altura de 1 m e as amostras tinham uma espessura de 3,2 mm e não estavam grampeadas.

[0049] A determinação de resistência ao impacto de Charpy foi realizada de acordo com a ISO179/1 (com entalhe e na direção da ponta). As amostras para teste, como definidas pela ISO 179, foram usinadas ou cortadas por jato de água provenientes de placas moldadas por injeção (270 x 310 x 3 mm), tomando o cuidado para obter bordas lisas dos corpos de prova. A viscosidade do agente de impregnação foi medida de acordo com a ISO 3104.

EXEMPLOS 1-5

[0050] Foram produzidas diversas composições de polímero termoplástico reforçadas com fibra de vidro longa, que compreendem 30% em massa de fibras de vidro, e diferentes quantidades de agente de impregnação (LOI) pelo uso de homopolímero de propileno SABIC® PP579S com um índice de fluidez de 45 g/10 minutos (230° C/2,16 kg) como matriz do polímero. A matriz do polímero também compreendia de 1% em massa a 40% em massa de uma batelada de Negro de Fumo, 1% em massa de um polipropileno funcionalizado, e estabilizadores.

[0051] As fibras de vidro usadas foram fio torcido padrão Type 30 SE4121 3000 Tex, fornecidas por Owens Corning como uma embalagem para fio torcido, tendo diâmetro do filamento de 19 microns e contendo composição para dimensionamento que contém aminossilano aplicado como dispersão aquosa. Uma mistura de 30% em massa de Vybar 260 (polímero hiper-ramificado, fornecido por Baker Petrolite) e 70% em massa de óleo Paralux (parafina, fornecida por Chevron) foram usados como agente de impregnação. O agente de impregnação

foi fundido e misturado a uma temperatura de 160° C e aplicado aos fios em multifilamento contínuos de vidro depois de desenrolar da embalagem, utilizando-se um aplicador. A viscosidade do agente a esta temperatura foi medida como sendo em torno de 15 mm²/s (15 cS). Este nível de viscosidade pareceu demasiadamente baixo para permitir uma medida padronizada do índice de fluidez para poliolefinas. A quantidade de agente de impregnação sobre as fibras de vidro foi determinada por um método de perda por ignição (LOI), em que uma quantidade de aproximadamente 5 gramas de fibras de vidro impregnadas foi aquecida durante 15 minutos a 525 °C em um forno e a perda por ignição foi calculada como [(massa depois do aquecimento * 100)/massa antes do aquecimento]. A etapa de revestimento foi realizada em linha diretamente depois da etapa de impregnação, usando-se uma extrusora de parafuso duplo de 75 mm (fabricada por Berstorff, proporção de L/D do parafuso de 34), a uma temperatura de aproximadamente 250° C, que alimentava o material da matriz de polipropileno fundido a uma matriz de aplicação de revestimento a um fio da câmara da extrusora que tem um orifício de matriz de 2,8 mm. A velocidade da linha para impregnação e revestimento era de 250 m/minuto. O fio revestido foi cortado em pelotas de 12 mm de comprimento. A produção funcionou sem problemas e estável durante pelo menos 8 horas; não foi observada formação de felpas de vidro ou sujeira das peças de direcionamento do vidro. No recipiente que contém as pelotas, não foram encontradas fibras de vidro livres, o que significa que todo o vidro tinha sido eficazmente impregnado e revestido. Na corrida em que foram aplicados 10% em massa de agente de impregnação, a velocidade de linha pode ser aumentada até acima de 300 m/minuto sem problemas. Os resultados são fornecidos na Tabela 1.

EXPERIMENTO COMPARATIVO 6

[0052] Este experimento foi realizado similarmente aos Exemplos

1 - 5, porém agora foram obtidos 30% em massa de composição de polímero reforçado com fibra de vidro longa que usa fibras de vidro Performax® 507 (fornecidas pela Owens Corning; tendo diâmetro do filamento de 19 microns e contendo 7% em massa de componentes para dimensionamento); e nenhum agente de impregnação foi aplicado. Este experimento representa o processo como descrito na EP 0921919 B1. Foi observado que o desenrolamento do fio torcido é às vezes irregular, os fios aderindo entre si, e foi observado que as peças para direcionamento das fibras para a unidade de revestimento do fio se tornam gordurosas e coletam poeira e fragmentos de fibra de vidro. Além disso, a ruptura dos filamentos de vidro, que resultam em grupos de filamentos ondulados salientes (com felpas) sobre o fio antes da etapa de revestimento foi observada. Os resultados do teste são fornecidos na Tabela 1.

TABELA 1

	LOI (% em mas- sa)	Pontos bran- cos (núme- ro)	Resis- tên- cia Isotrô- pica (MPa)	Módu- lo Iso- trô- pico (MPa)	Charpy 0° (kJ/m ²)	Charpy 45° (kJ/m ²)	Charpy 90° (kJ/m ²)	FDI (J/mm)	FDI F _{max} (N)
Ex 1	6	8,1	66,5	4113	10,6	12,6	11,5	4,3	2002
Ex 2	7	6,6	66,2	4088	10,4	12,1	12,9	4,4	1982
Ex 3	8	5,3	65,2	4041	10,0	12,3	12,0	4,6	1940
Ex 4	9	3,9	64,1	3967	11,0	13,3	12,2	4,0	1921
Ex 5	10	2,3	64,4	4017	11,0	12,8	12,0	4,6	1869
CE 6	7	4,5	62,3	4120	8,78	10,4	8,89	3,7	1777

EXEMPLOS 7 - 9

[0053] Analogamente aos Exemplos 1 - 5, foram obtidos 30% em massa de composições de polipropileno reforçadas com fibra de vidro longa, porém, agora, foram usados filamentos que contêm fio torcido de fibra de vidro Type 30 SE4121 2400 Tex de 17 microns de diâmetro. Os resultados são fornecidos na Tabela 2 e indicam que um menor diâmetro do filamento tem um efeito positivo sobre as propriedades

mecânicas, porém que é necessário mais agente de impregnação para dispersão ótima da fibra (provavelmente relacionado à maior área da superfície do vidro).

EXEMPLO 10

[0054] O Exemplo 3 foi repetido, porém agora foi usada uma composição de polipropileno baseada em copolímero de impacto polipropileno SABIC® PP513MNK10, com um índice de fluidez de 70 g/10 minutos (230° C/2,16 kg) como matriz do polímero. Os resultados fornecidos na Tabela 2 indicam que o copolímero de propileno resulta em melhor dispersão da fibra, porém uma menor resistência mecânica e rigidez em comparação com uma matriz de homopolímero.

EXPERIMENTO COMPARATIVO 11

[0055] Analogamente ao Exemplo 10, foram obtidos 30% em massa de composição termoplástica reforçada com fibra de vidro longa, porém agora baseada em Fibras de Vidro Performax® 507, de acordo com o processo da EP0921919B1. Os resultados são fornecidos na Tabela 2. Comparado ao Exemplo 10, o processo funcionou menos estável (formação de felpas e de sujeira) e também se observou que as propriedades mecânicas são menores.

TABELA 2

	LOI (% em massa)	Pontos brancos (número)	Resistência Isotrópica (MPa)	Módulo Isotrópico (MPa)	FDI (J/mm)	FDI F _{max} (N)
Ex 7	6	15,2	68,1	4239	4,3	1969
Ex 8	7	10,1	66,9	4195	4,2	1937
Ex 9	8	9	66,3	4162	4,1	1883
Ex 10	8	1,3	55,4	3658	4,6	2085
CE 11	7	1	51,0	3705	4,0	1850

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de uma composição de polímero termoplástico reforçado com fibra de vidro longa, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas subsequentes de:

a) desenrolar de uma embalagem pelo menos um fio contínuo em multifilamento de vidro que contenha no máximo 2% em massa da composição para dimensionamento;

b) aplicar desde 0,5 até 20% em massa de um agente de impregnação ao pelo menos dito fio de multifilamento de vidro contínuo para formar um fio de multifilamento contínuo impregnado;

c) aplicar um revestimento de polímero termoplástico ao redor do fio de multifilamento contínuo impregnado para formar um fio de multifilamento contínuo revestido,

em que o agente de impregnação é não volátil, tem um ponto de fusão de pelo menos 20 °C abaixo do ponto de fusão da matriz termoplástica, tem uma viscosidade de desde 2,5 a 100 mm²/s (2,5 a 100 cS) à temperatura da aplicação e é compatível com o polímero termoplástico a ser reforçado.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente uma etapa de corte do fio em multifilamento de vidro contínuo revestido em pelotas.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o polímero termoplástico é um polipropileno e o agente de impregnação compreende uma poli(alfa-olefina) altamente ramificada.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a poli(alfa-olefina) altamente ramificada é uma cera de polietileno.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a quantidade de agente de

impregnação é de desde 2 até 10% em massa.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a composição para dimensionamento foi aplicada como uma dispersão aquosa e compreende um composto aminossilano.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente uma etapa de moldagem da composição termoplástica de polímero reforçada com fibra de vidro longa em artigos (semi) acabados.