



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL



Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

CARTA PATENTE N.º PI 0408741-0

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, 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 0408741-0

(22) Data do Depósito : 09/03/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 23/09/2004

(51) Classificação Internacional : C08J 5/04; B29B 9/14

(30) Prioridade Unionista : 11/03/2003 FR 0302957

(54) Título : Granulado e processos para fabricação de um artigo

(73) Titular : Rhodia Engineering Plastics S.r.l., Empresa Italiana. Endereço: Via 1° Maggio, 80 , I-20020 Ceriano Laghetto, Itália (IT).

(72) Inventor : Gérard Bradley, Pesquisador(a). Endereço: Via Giovanni XXIII, nº 15, I-21047 Saronno (VA), Itália.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 09/03/2004, observadas as condições legais.

Expedida em : 25 de Fevereiro de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



“GRANULADO E PROCESSOS PARA FABRICAÇÃO DE UM ARTIGO”

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção trata dos artigos reforçados à base de matriz de poliamida de fluidez elevada em fase fundida e de fibras longas. Os artigos
5 de acordo com a presente invenção apresentam boas propriedades mecânicas, tais como boa resistência à ruptura, bom aspecto de superfície e boa facilidade de moldagem.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Entre as propriedades que se deseja melhorar para um material
10 de poliamida destinado a ser modelado por técnicas como injeção, injeção por sopro, extrusão, extrusão por sopro, pode-se citar a rigidez, a resistência aos choques, a estabilidade dimensional, em particular sob temperatura relativamente elevada, a baixa retração após a modelagem, o aspecto de superfície, a densidade. A escolha de um material para uma dada aplicação é
15 geralmente guiada pelo nível de desempenho exigido em relação a certas propriedades e pelo seu custo. Buscam-se sempre, de fato, novos materiais suscetíveis de atender a uma lista de especificações em termos de desempenho e/ou de custo.

Já se conhece através o estado da técnica o uso das resinas de
20 poliamidas reforçadas por fibras longas, com a finalidade de aumentar as propriedades mecânicas dos materiais obtidos. Para realizar esses materiais, recorre-se habitualmente a uma técnica de pultrusão, que consiste em estirar através de uma fiação aquecida fibras contínuas impregnadas de uma resina termoplástica fundida para obter um cilindro. Este é então cortado em
25 granulados. Esse método permite obter fibras do comprimento dos granulados. Todavia, esse método utilizado com fibras e poliamidas clássicas e lineares conduz à obtenção de granulados difíceis de se utilizar em processos de moldagem por injeção. Além disso, os artigos obtidos apresentam um mau

aspecto de superfície.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

A Depositante observou que o uso de uma matriz de poliamida que possui fluidez elevada em fase fundida na presença de fibras longas e/ou
5 contínuas permitia fabricar granulados utilizáveis para a fabricação de artigos com boas propriedades mecânicas, tais como boa resistência à ruptura, bom aspecto de superfície e boa facilidade de moldagem. Além disso, constatou-se que os artigos reforçados de acordo com a presente invenção, quando submetidos a choques, apresentam um modo de ruptura no qual as partes
10 ficam predominantemente juntas. De fato, os fragmentos desses artigos reforçados ficam unidos entre si.

A presente invenção tem assim por primeiro objeto um granulado que compreende uma matriz de poliamida em forma de estrela e fibras alinhadas de forma paralela ao comprimento do granulado, sendo que é
15 suscetível de ser obtido por um processo de fabricação que compreende as seguintes etapas:

a) coloca-se em presença pelo menos uma matriz de poliamida em forma de estrela em estado fundido e fibras escolhidas no grupo que compreende:

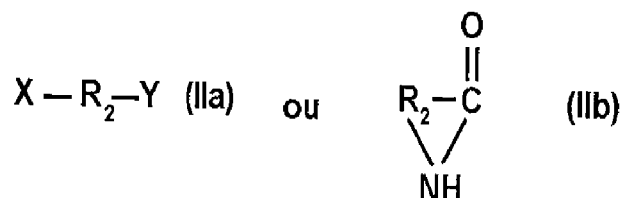
20 i) as fibras contínuas, e/ou

ii) as fibras que possuem um comprimento pelo menos igual a 80% do comprimento dos granulados, preferencialmente, pelo menos igual a 100%;

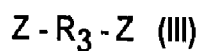
em que a matriz de poliamida em forma de estrela é obtida por
25 copolimerização a partir de uma mistura de monômeros que compreende:

1) um composto multifuncional que compreende pelo menos três funções reativas idênticas escolhidas entre a função amina e a função ácido carboxílico;

2) monômeros de fórmulas gerais (IIa) e/ou (IIb) indicadas a seguir:



3) eventualmente, monômeros de fórmula geral (III) indicada a seguir:



5 em que:

Z representa uma função idêntica à das funções reativas do composto multifuncional;

R₂, R₃, idênticos ou diferentes, representam radicais hidrocarbonados alifáticos, cicloalifáticos ou aromáticos, substituídos ou não-
10 substituídos, que compreendem de 2 a 20 átomos de carbono, e que podem compreender heteroátomos, tais como, por exemplo, átomos de nitrogênio e de oxigênio;

Y é uma função amina primária quando X representar uma função ácido carboxílico, ou Y é uma função ácido carboxílico quando X
15 representar uma função amina primária;

b) modelar a composição obtida na etapa a) em forma de um cilindro, e

c) cortar o cilindro obtido na etapa b) na dimensão dos granulados desejados.

20 A presente invenção trata também do processo para fabricação de ditos granulados.

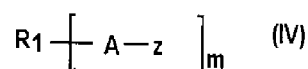
Por "ácido carboxílico", entendem-se os ácidos carboxílicos e seus derivados, tais como os anidridos de ácido, os cloretos de ácido e os

ésteres, por exemplo. Por "amina", entendem-se as aminas e seus derivados capazes de formar uma ligação amina.

Os processos para obtenção das poliamidas em forma de estrela de acordo com a presente invenção estão descritos, em particular, nos documentos FR 2.743.077 e FR 2.779.730. Esses processos levam à formação de cadeias macromoleculares em forma de estrela, em mistura com eventualmente cadeias macromoleculares lineares.

Quando se utiliza um comonômero 3), a reação de polimerização é vantajosamente efetuada até atingir o equilíbrio termodinâmico.

Os compostos multifuncionais, monômeros que dão origem às cadeias macromoleculares em forma de estrela, podem ser escolhidos entre os compostos que apresentam uma estrutura arborescente ou dendrítica. Eles podem também ser escolhidos entre os compostos representados pela fórmula (I):



em que:

R_1 é um radical hidrocarbonado que compreende pelo menos 2 átomos de carbono linear ou cíclico, aromático ou alifático e que pode compreender heteroátomos;

A é uma ligação covalente ou um radical hidrocarbonado alifático que compreende de 1 a 6 átomos de carbono;

Z representa um radical amina primária ou um radical ácido carboxílico; e

m é um número inteiro compreendido entre 3 e 8 (limites incluídos).

De acordo com uma característica particular da presente invenção, o radical R_1 é um radical cicloalifático, tal como o radical tetravalente de ciclohexanonila, ou um radical 1,1,1-triila-propano, 1,2,3,-triila-propano, e/ou suas misturas.

Como outros radicais R_1 apropriados para a presente invenção, pode-se citar, a título de exemplos, os radicais trivalentes de fenila e ciclohexanila substituídos ou não-substituídos, os radicais tetravalentes de diaminopolimetileno com um número de grupos metileno compreendido
 5 vantajosamente entre 2 e 12, tais como o radical proveniente do EDTA (ácido etileno diamino tetraacético), os radicais octovalentes de ciclohexanonila ou ciclohexadinonila, e os radicais provenientes de compostos derivados da reação dos polióis, tais como glicol, pentaeritritol, sorbitol ou manitol com a acrilonitrila.

10 O radical A é, de preferência, um radical metilênico ou polimetilênico, tal como os radicais etila, propila ou butila, ou um radical polioxiálquilênico, tal como o radical polioxietilênico.

De acordo com um modo particular de realização da presente invenção, o número m é superior ou igual a 3 e, vantajosamente, igual a 3 ou 4.

15 A função reativa do composto multifuncional representada pelo símbolo Z é uma função capaz de formar uma ligação amida.

De preferência, os compostos multifuncionais são escolhidos no grupo que compreende: a 2,2,6,6-tetraquis-(β -carboxietil)-ciclohexanona, o ácido trimésico, a 2,4,6-tri-(ácido aminocaprício)-1,3,5-triazina e a 4-aminoetil-
 20 1,8-octanodiamina.

O monômero de fórmula geral (IIa) e/ou (IIb) é preferencialmente escolhido no grupo que compreende: a ϵ -caprolactama e/ou o aminoácido correspondente: o ácido aminocaprício, o ácido *para*-aminobenzóico ou *meta*-aminobenzóico, o ácido amino-11-undecanóico, a lauril-lactama e/ou o
 25 aminoácido correspondente, o ácido amino-12-dodecanóico, a caprolactona, o ácido 6-hidróxi-hexanóico, seus oligômeros e/ou suas misturas.

O monômero de fórmulas gerais (III) é preferencialmente escolhido no grupo que compreende: o ácido succínico, o ácido adípico, o

acordo tereftálico, o ácido isoftálico, o ácido sebáico, o ácido azelaico, o ácido dodecanóico, os dímeros de ácidos graxos, a di-(β -etilcarbóxi)-ciclohexanona, a hexametileno-diamina, a metil-5-pentametileno-diamina, a metaxilileno-diamina, a isoforona-diamina e o 1,4-diamina-ciclohexano, e/ou suas misturas.

5 Pode ser também vantajoso utilizar compostos limitadores de cadeias, tais como compostos monofuncionais.

De acordo com a presente invenção, podem-se utilizar fibras contínuas (i), bem conhecidas pelo técnico no assunto, que possuem por definição geralmente um comprimento superior a centímetro, e mesmo a um
10 metro, e/ou fibras (ii) que possuem um comprimento pelo menos igual a 80% do comprimento dos granulados desejados, preferencialmente, pelo menos igual a 100%. As fibras (ii) poderão ser dispostas paralelamente, de modo a se obter um cilindro, e em seguida granuladas, que compreendem fibras alinhadas paralelamente ao comprimento do cilindro ou do granulado.

15 Na etapa a), coloca-se em contato a matriz de poliamida, já polimerizada, em estado fundido e as ditas fibras. É possível misturar a composição obtida.

Na etapa b), a modelagem da composição obtida pode ser efetuada por diferentes métodos que preservam o comprimento das fibras. Os
20 métodos de modelagem que preservam o comprimento das fibras permitem não cortar ou triturar ditas fibras. Esses métodos podem ser, por exemplo, a pultrusão, a moldagem e a extrusão em particular modificada que não degrada ou degrada pouco o comprimento das fibras, tais como a extrusão de fios (*wire coating*). No caso de uma extrusão, a extrusora é regulada de modo a não
25 cortar ou a cortar pouco as fibras, adaptando, por exemplo, as forças de cisalhamento. Pode-se, por exemplo, modificar o perfil e/ou a velocidade de rotação do fuso.

De acordo com a presente invenção, obtêm-se assim granulados

que compreendem fibras que possuem aproximadamente um comprimento pelo menos igual a 80% do comprimento dos granulados, preferencialmente, pelo menos igual a 90% e, mais preferencialmente ainda, igual a 100%.

A presente invenção trata particularmente de um processo para
5 fabricação de um granulado conforme descrito anteriormente no qual se modela um cilindro na etapa b) por pultrusão de fibras contínuas impregnadas pela matriz polimérica em forma de estrela.

De acordo com a presente invenção, entende-se geralmente por granulado um cilindro ou uma tira que possui uma seção de forma geométrica
10 variável, por exemplo, circular regular ou não, ou em forma de paralelepípedo regular ou não. Os granulados de acordo com a presente invenção podem ter comprimentos variáveis que vão de alguns milímetros a alguns metros. Nesse último caso, os granulados são denominados cilindros. De acordo com um modo preferencial da presente invenção, os granulados possuem geralmente
15 um comprimento médio de 0,5 mm a 30 mm, preferencialmente, de 1 mm a 20 mm, particularmente, de 3 mm a 15 mm e, mais particularmente, cerca de 9 mm a 10 mm.

A matéria que constitui as fibras é preferencialmente escolhida no grupo que compreende: o vidro, o carbono, a grafite, a cerâmica, a aramida, o
20 aço, o alumínio e o tungstênio. Os granulados de acordo com a presente invenção podem compreender uma ou mais fibras constituídas de matérias diferentes. Ditas fibras podem ter diâmetros variáveis. Geralmente, ditas fibras possuem um diâmetro médio de 1 μ m a 25 μ m.

A proporção em peso das fibras em relação ao peso total do
25 granulado pode ser de 1% a 99%, geralmente, de 5% a 80%, preferencialmente, de 10% a 60%, particularmente, de 20% a 50%.

Os granulados da presente invenção podem também comportar outros compostos, tais como, por exemplo, compostos de estabilização, de

pigmentação, de ignifugação, de catálise e outros compostos de reforço. Eles podem também comportar cargas minerais, tais como caulim, wollastonita, talco, nanopartículas ou fibras de reforço, tais como fibras clássicas de vidro ou de carbono ou fibras inorgânicas. Os granulados podem também
5 compreender fibras curtas que possuem um comprimento médio compreendido entre 100 μm e 400 μm .

A presente invenção trata também de um processo para fabricação de um artigo que compreende as seguintes etapas:

- a) fundir pelo menos os granulados da presente invenção,
10 conforme descritos anteriormente, para se obter uma matéria fundida; e
- b) modelar a matéria fundida obtida na etapa a) para se obter um artigo.

Existem várias técnicas conhecidas pelo técnico no assunto para fabricar ditos artigos. Geralmente, as peças moldadas são realizadas por fusão dos granulados e alimentação da composição em estado fundido em
15 dispositivos, tais como moldagem, injeção, injeção por sopro, moldagem por injeção, extrusão e extrusão por sopro, por exemplo.

É também possível de acordo com a presente invenção misturar os granulados com outros granulados à base de matrizes termoplásticas reforçados ou não, para formar a matéria fundida. Dita matriz termoplástica
20 pode ser composta por pelo menos um polímero escolhido no grupo que compreende: as poliamidas, tais como a poliamida 6, 66 e/ou a poliamida em forma de estrela de acordo com a presente invenção, os poliésteres, os polipropilenos, os polietilenos, os poliéteres, os copolímeros (met)-acrilato-butadieno-estireno (ABS), bem como os copolímero e/ou misturas.

Assim, podem-se misturar, por exemplo, granulados de acordo com a presente invenção e granulados de poliamida reforçados, por exemplo por fibras curtas, ou não reforçados.

A presente invenção tem também por objeto um processo contínuo para fabricação de um artigo que compreende as seguintes etapas:

a) colocar em contato pelo menos uma matriz de poliamida em
5 forma de estrela em estado fundido, conforme descrita anteriormente, com
fibras contínuas ou fibras que possuem um comprimento médio superior a 3
mm, preferencialmente, 5 mm, mais preferencialmente ainda, 10 mm; e

b) modelar a composição obtida anteriormente antes de sua
solidificação por um dispositivo de moldagem por injeção para se obter dito
10 artigo.

Para isso, pode-se utilizar em particular um processo contínuo de
extrusão e de moldagem por injeção. Como mencionado anteriormente, a
extrusora pode ser regulada de modo a não cortar ou a cortar pouco as fibras,
preferencialmente para obter fibras que possuam pelo menos um comprimento
15 médio superior ou igual a 0,3 mm, mais preferencialmente ainda, superior ou
igual a 0,5 mm. Nesse processo contínuo, a composição é modelada
diretamente para se obter um artigo sem passar por materiais intermediários,
tais como granulados.

Dito artigo pode compreender uma proporção em peso de fibras
20 compreendidas entre 1% e 80%, preferencialmente, entre 5% e 70%, mais
preferencialmente, entre 5% e 60%.

A presente invenção tem também por objeto um processo para
fabricação de artigos que compreende uma etapa de enrolamento de fibras
(*filament winding*) que compreende as seguintes etapas:

25 a) colocar em contato pelo menos uma matriz de poliamida em
forma de estrela em estado fundido, conforme descrita anteriormente, com
fibras contínuas, de modo a recobrir as fibras com dita matriz; e

b) enrolar as fibras obtidas na etapa a) sobre um mandril em

rotação.

As fibras recobertas pela matriz de poliamida podem também adquirir a forma de uma tira. A técnica de enrolamento de fibras (*filament winding*) permite, entre outros, a fabricação de tubos, condutos ou

5 cisternas.

Os artigos da presente invenção podem ser, por exemplo, artigos para a indústria automobilística, em particular para a fabricação de peças de carroceria, componentes elétricos e acessórios para diferentes atividades, tais como as atividades esportivas, por exemplo.

10 Uma linguagem específica é utilizada na descrição de modo a facilitar a compreensão do princípio da presente invenção. Deve porém ficar entendido que o uso dessa linguagem específica não implica qualquer limitação do alcance da presente invenção. Modificações, melhoramentos e aprimoramentos podem ser considerados em particular por uma pessoa

15 conhecedora do campo técnico visado com base em seus próprios conhecimentos gerais.

O termo “e/ou” inclui os significados e, ou, bem como todas as outras combinações possíveis dos elementos ligados a esse termo.

Mais detalhes ou vantagens da presente invenção aparecerão

20 mais claramente com a leitura dos Exemplos dados a seguir, a título meramente indicativo.

PARTE EXPERIMENTAL

1) MATERIAIS COMPÓSITOS

Materiais compósitos à base de poliamidas reforçadas por fibras

25 de vidro são preparados a partir dos seguintes produtos:

-F1: Fibras de vidro por pultrusão: Fibras de vidro contínuas EC17 4588 vendidas pela PPG.

-F2: Fibras de vidro por extrusão: Fibras de vidro que possuem

um comprimento de 4,5 mm e um diâmetro de 10 μm .

-P1: Poliamida em forma de estrela, obtida por copolimerização a

partir de caprolactama na presença de 0,41 mol de 2,2,6,6-tetraquis-(β -
5 carboxietil)-ciclohexanona em mols de composto, de acordo com um processo
descrito no documento FR 2.743.077, com um índice de fluidez em fase
fundida medido a 275°C, sob 325 g de carga de 30 g/10 minutos, de acordo
com a norma ISO1133.

-P2: Poliamida em forma de estrela, obtida por
10 copolimerização a partir de caprolactama em presença de 0,48 mol de 2,2,6,6-
tetraquis-(β -carboxietil)-ciclohexanona em mols de composto, de acordo com
um processo descrito no documento FR 2.743.077, com um índice de fluidez
em fase fundida medido a 275°C, sob 325 g de carga de 45 g/10 minutos
(ISO1133).

15 -P3: Poliamida 6 linear obtida por polimerização de caprolactama,
com um índice de fluidez em fase fundida medido a 275°C sob 325 g de carga
de 10 g/10 minutos (ISO1133).

Impregna-se 50% em peso de poliamida fundida com 50% em
peso de fibras de vidro contínuas para formar uma mistura. Procede-se a
20 seguir a uma pultrusão para produzir fibras de vidro contínuas cobertas pela
poliamida. Obtém-se assim um cilindro. Esse cilindro é então cortado para
formar granulados de 9 mm nos quais o comprimento das fibras de vidro é
igual ao comprimento dos granulados.

Para se obter granulados que compreendam fibras de vidro
25 curtas, utiliza-se uma extrusora clássica duplo-fuso do tipo Werner & Pfleiderer
ZSK 70. Perfil de temperatura em graus Celsius (Zona 1: 240; Zona 2: 245;
Zona 3: 250; Zona 4: 255; Zona 5: 260; Zona 6: 265); Velocidade de rotação
do fuso: 330 rpm.

Os granulados obtidos são mencionados na tabela a seguir:

TABELA 1

Granulados		A1	C1	D1	E1	G1
Poliamida em forma de estrela	%	P1:70	P2:50	P2:50		
Poliamida 6 linear	%				P3:70	P3:50
Fibras de vidro	%	F2:30	F2:50	F1:50	F2:30	F1:50
Modo preparatório	-	Extrusão	Extrusão	Pultrusão	Extrusão	Pultrusão
Comprimento médio da fibra de vidro	μm	374	350	9000	360	9000
Comprimento médio dos granulados	mm	3	3	9	3	9

Para se obter artigos que compreendam uma proporção menor de fibras de vidro, misturam-se os granulados obtidos anteriormente por pultrusão com granulados de polímeros que não compreendam fibras de vidro, com um misturador mecânico.

As misturas são obtidas de acordo com a tabela a seguir:

TABELA 2

Mistura	% em peso	B1	F1
Granulados D1 de 9 mm (Fibras longas)	%	60	-
Granulados G1 de 9 mm (Fibras longas)	%	-	60
Granulados poliamida 3 mm	%	P2:40	P3:40

Os granulados ou misturas A1 a G1 permitem se obter, respectivamente, os artigos de A a G.

A moldagem por injeção é efetuada a partir dos granulados A1, C1, D1, E1 e G1 ou a partir das misturas B1 e F1 pela máquina Demag Ergotech 50-270 utilizadas em condições padrão: Perfil de temperatura em graus Celsius (Zona 1: 250; Zona 2: 255; Zona 3: 255; Zona 4: 260); Velocidade de injeção: 70 mm/s; Pressão de injeção: vide Tabela 3; Velocidade de rotação dos fusos: 70 rpm; Temperatura de moldagem: 80°C).

As composições finais dos artigos e suas propriedades mecânicas estão indicadas na tabela a seguir. As porcentagens (%) nas composições estão em peso em relação ao peso total da composição.

TABELA 3

Artigos		B	C	D	F	G
Poliamida em forma de estrela	%	P2:70	P2:50	P2:50		
Poliamida 6 linear	%				P3:70	P3:50
Fibras de vidro	%	30	50	50	30	50
Tensão de ruptura	N/mm ²	143	214	218	165	193
Elongamento à ruptura	%	1,9	2,1	1,9	2,1	1,6
Módulo de tensão	N/mm ²	8620	16000	15600	10000	15800
Choque entalhado Charpy	KJ/m ²	20,2	14,6	36,6	17,1	22,0
Força máxima	KN	7,0	9,4	10,7	7,2	8,1
Energia total de ruptura	J	50,3	52,3	74,1	40,0	62,3
Modo de ruptura	-	não explosivo	não explosivo	não explosivo	não explosivo	não explosivo
Aspecto de superfície	-	Bom	Bom	Bom	Ruim	Ruim
Pressão de injeção	Bar	150	150	150	210	245

- 5 Observa-se em particular que os artigos reforçados de acordo com a presente invenção compreendem duas populações de fibras de vidro que se diferenciam pelo seu comprimento médio: aproximadamente 50% das fibras apresentam um comprimento médio de 0,5 mm e aproximadamente 50% das fibras apresentam um comprimento médio de 2 mm.

As propriedades mecânicas dos artigos são avaliadas da seguinte maneira:

- Tensão de ruptura de acordo com a norma ISO 527.
- Elongação à ruptura segundo a norma ISO 527.
- 5 - Módulo de tensão segundo a norma ISO 527.
- Resistência ao choque Charpy entalhado segundo a norma ISO 179/1eA.
- Força máxima e energia total de ruptura (*drop weigh impact*) segundo a norma ISO 6603-2 em espécimes de 3 mm de espessura. O modo
- 10 de ruptura é chamado de explosivo quando se observa uma separação de pedaços da peça plástica.
- Aspecto de superfície segundo uma avaliação visual a fim de determinar se o aspecto de superfície é bom ou ruim.
- Pressão de injeção exigida para a moldagem por injeção.

15 As propriedades mecânicas são medidas após condicionamento do corpo de prova a 23°C no estado seco bruto de moldagem em um contêiner protegido da umidade, segundo a norma ISO 1874-2.

As composições de acordo com a presente invenção permitem assim obter artigos moldados com propriedades mecânicas melhoradas, em particular em relação à resistência aos choques e à ruptura, e apresentam ao

20 mesmo tempo bom aspecto de superfície e boa facilidade de moldagem.

Além disso, constata-se que os modos de ruptura são completamente diferentes de acordo com os artigos. Segundo o estado da técnica, quando o artigo A é submetido ao teste de impacto de peso de acordo

25 com a norma ISO 6603-2, observa-se uma explosão do dito artigo e a separação de fragmentos do mesmo. De acordo com a presente invenção, quando o artigo A é submetido ao mesmo teste de impacto de peso, não se observa uma explosão do dito artigo, e as partes desses artigos permaneceram unidas.

2) MISTURA

Foram também realizados testes para mostrar as vantagens, em relação às propriedades mecânicas de um artigo que compreende fibras longas e fibras curtas.

5 Granulados com um comprimento de 9 mm que compreendem uma forte concentração de fibras de vidro longas são adicionados a granulados com um comprimento de 3 mm que compreendem fibras de vidro curtas, em um misturador mecânico. A poliamida em forma de estrela P1 foi também adicionada ao misturador mecânico de modo a ajustar o teor de fibras de vidro.

10 Nesses ensaios, as composições finais dos artigos compreendem assim 30% em peso de fibras de vidro.

A moldagem por injeção para se obter artigos foi mencionada anteriormente.

15 As composições dos artigos estão indicadas na tabela abaixo. As porcentagens (%) nas composições estão em peso em relação ao peso total da composição final.

TABELA 4

Artigos		A	H	I	J	K	B
Granulados A1 de 3 mm (Fibras curtas)	%	100	83,5	67,0	50,5	34,0	-
Granulados D1 de 9 mm (Fibras longas)	%	-	10,0	20,0	30,0	40,0	-
Poliamida P1	%	-	6,5	13,0	19,5	26,0	-
Fibras de vidro curtas provenientes dos granulados A1	%	30	25	20	25	10	-
Fibras de vidro compridas provenientes dos granulados D1	%	-	5	10	15	20	30
Choque entalha Charpy	KJ/m ²	10,2	10,8	12,1	13,8	14,6	20,2
Energia total de ruptura	J	40,1	40,1	42,3	44,6	45,8	50,3

REIVINDICAÇÕES

1. GRANULADO, caracterizado pelo fato de compreender uma matriz de poliamida em forma de estrela e fibras alinhadas de forma paralela ao comprimento do granulado, sendo que é suscetível de ser obtido por um processo de fabricação que compreende as seguintes etapas:

a) coloca-se em presença pelo menos uma matriz de poliamida em forma de estrela em estado fundido e fibras escolhidas no grupo que compreende:

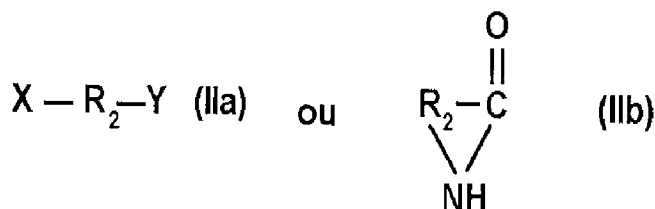
i) as fibras contínuas, e/ou

ii) as fibras que possuem um comprimento pelo menos igual a 80% do comprimento dos granulados, preferencialmente pelo menos igual a 100%;

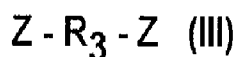
em que a matriz de poliamida em forma de estrela é obtida por copolimerização a partir de uma mistura de monômeros que compreende:

1) um composto multifuncional que compreende pelo menos três funções reativas idênticas escolhidas entre a função amina e a função ácido carboxílico;

2) monômeros de fórmulas gerais (IIa) e/ou (IIb) indicadas a seguir:



3) eventualmente, monômeros de fórmula geral (III) indicada a seguir:



em que:

Z representa uma função idêntica à das funções reativas do composto multifuncional;

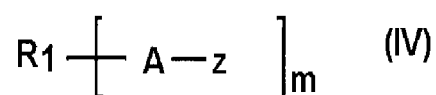
R₂, R₃, idênticos ou diferentes, representam radicais hidrocarbonados alifáticos, cicloalifáticos ou aromáticos, substituídos ou não-substituídos, que compreendem de 2 a 20 átomos de carbono, e que podem compreender heteroátomos, tais como, por exemplo átomos de nitrogênio e de oxigênio;

Y é uma função amina primária quando X representar uma função ácido carboxílico, ou Y é uma função ácido carboxílico quando X representar uma função amina primária;

b) modelar a composição obtida na etapa a) em forma de um cilindro, e

c) cortar o cilindro obtido na etapa b) na dimensão dos granulados desejados.

2. GRANULADO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do composto multifuncional ser representado pela fórmula (I):



em que:

R₁ é um radical hidrocarbonado que compreende pelo menos 2 átomos de carbono linear ou cíclico, aromático ou alifático e que pode compreender heteroátomos;

A é uma ligação covalente ou um radical hidrocarbonado alifático que compreende de 1 a 6 átomos de carbono;

Z representa um radical amina primária ou um radical ácido carboxílico; e

m é um número inteiro compreendido entre 3 e 8.

3. GRANULADO, de acordo com a reivindicação 1 ou 2,

caracterizado pelo fato do composto multifuncional ser escolhido no grupo que compreende: a 2,2,6,6-tetraquis-(β -carboxietil)-ciclo-hexanona, o ácido trimésico, a 2,4,6-tri-(ácido aminocapróico)-1,3,5-triazina, a 4-aminoetil-1,8-octanodiamina, e/ou suas misturas.

5 4. GRANULADO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato do monômero de fórmulas gerais (IIa) e/ou (IIb) ser escolhido no grupo que compreende: a ϵ -caprolactama e/ou o aminoácido correspondente: o ácido aminocapróico, o ácido *para*-aminobenzóico ou *meta*-aminobenzóico, o ácido amino-11-undecanóico, a lauril-lactama e/ou o
10 aminoácido correspondente, o ácido amino-12-dodecanóico, a caprolactona, o ácido 6-hidróxi-hexanóico, seus oligômeros e/ou suas misturas.

 5. GRANULADO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato do monômero de fórmula geral (III) ser escolhido no grupo que compreende: o ácido succínico, o ácido adípico, o ácido tereftálico,
15 o ácido isoftálico, o ácido sebácico, o ácido azeláico, o ácido dodecanóico, os dímeros de ácidos graxos, a di-(β -etilcarbóxi)-ciclohexanona, a hexametileno-diamina, a metil-5-pentametileno-diamina, a metaxilileno-diamina, a isoforona-diamina e o 1,4-diamina-ciclohexano, e/ou suas misturas.

 6. GRANULADO, de acordo com uma das reivindicações 1 a
20 5, caracterizado pelo fato do dito granulado possuir um comprimento médio de 0,5 mm a 30 mm, preferencialmente, de 3 a 15 mm.

 7. GRANULADO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato da matéria que constitui as fibras ser escolhida no grupo que compreende: o vidro, o carbono, a grafite, a cerâmica, a aramida, o
25 aço, o alumínio e o tungstênio.

 8. GRANULADO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato da proporção em peso de fibras em relação ao granulado estar compreendida entre 5% e 80%.

9. GRANULADO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato da modelagem em forma de cilindro da composição na etapa b) ser efetuada por um método de pultrusão, de moldagem ou de extrusão, tal como a extrusão de fios.

5 10. PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DE UM ARTIGO, caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas:

a) fundir pelo menos os granulados, conforme descritos em uma das reivindicações 1 a 9, para se obter uma matéria fundida; e

10 b) modelar a matéria fundida obtida na etapa a) para se obter um artigo.

11. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato da matéria fundida na etapa a) ser obtida por mistura de granulados, conforme descritos em uma das reivindicações 1 a 9, e de granulados à base de matriz termoplástica.

15 12. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 10 a 11, caracterizado pelo fato da matéria fundida ser modelada por um dos dispositivos escolhidos no grupo que compreende: moldagem, injeção, injeção por sopro, moldagem por injeção, extrusão e extrusão por sopro.

20 13. PROCESSO CONTÍNUO PARA FABRICAÇÃO DE UM ARTIGO, caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas:

a) colocar em contato pelo menos uma matriz de poliamida em forma de estrela em estado fundido, conforme descrita em uma das reivindicações 1 a 5, com fibras contínuas ou fibras que possuem um comprimento médio superior a 3 mm; e

25 b) modelar a composição obtida anteriormente antes de sua solidificação por um dispositivo de moldagem por injeção para se obter dito artigo.

14. PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DE UM ARTIGO,

caracterizado pelo fato de compreender uma etapa de enrolamento de fibras que compreende as seguintes etapas:

- a) colocar em contato pelo menos uma matriz de poliamida em forma de estrela em estado fundido, conforme descrita em uma das reivindicações 1 a 5, com fibras contínuas, de modo a recobrir as fibras com dita matriz; e
- b) enrolar as fibras obtidas na etapa a) sobre um mandril em rotação.

RESUMO**“GRANULADO E PROCESSOS PARA FABRICAÇÃO DE UM ARTIGO”**

A presente invenção trata de artigos reforçados à base de matriz de poliamida de fluidez elevada em fase fundida e de fibras longas. Os artigos
5 de acordo com a presente invenção apresentam boas propriedades mecânicas, tal como boa resistência à ruptura, bom aspecto de superfície e boa facilidade de moldagem.