

RHCNE-POULENC CHIMIE

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES DE
MOLDAÇÃO À BASE DE POLÍMEROS TERMOTRÓPICOS
REFORÇADOS COM CARGAS MINERAIS"

A presente invenção diz respeito a composições que podem conduzir facilmente a artigos conformados por moldação a partir do estado fundido, que compreendem um polímero termotrópico e uma carga mineral de reforço especialmente apropriada para este polímero termotrópico. Refere-se também aos artigos conformados realizados a partir destas composições.

De há uma dezena de anos para cá que se tem desenvolvido um interesse crescente a respeito dos polímeros termotrópicos. Este interesse está ligado ao facto de estes polímeros poderem formar massas fundidas anisotrópicas que têm orientação própria e um grau relativamente elevado de organização. Esta orientação e esta organização reaparecem nos objectos moldados, conferindo-lhes (já no estado bruto) propriedades mecânicas melhoradas (designadamente em matéria de módulo e de resistência em flexão) que não se observam habitualmente nos produtos brutos isotrópicos. Mas em certas circunstâncias, observa-se uma desvantagem dos objectos moldados a partir de uma massa fundida anisotrópica, que reside na não equilibração (ou anisotropia) das propriedades longitudinais (na direcção do escoamento da massa fundida, que é, por exemplo, o sentido de injeção no caso de moldação por injeção) e das propriedades transversais (na direcção perpendicular à do escoamento).

Sabe-se como diminuir a anisotropia dos materiais poliméricos por meio da adição de cargas minerais.

Um primeiro objecto da presente invenção é proporcionar composições que compreendem um polímero termotrópico com uma carga mineral especialmente apropriada que permitem conduzir a artigos conformados que têm simultaneamente as duas propriedades seguintes: - a proporção de anisotropia (RA) que é representada pela proporção seguinte:

$$\frac{\text{módulo longitudinal em flexão (ML)}}{\text{módulo transversal em flexão (MT)}}$$

na qual os módulos são medidos nas condições definidas adiante na presente memória descritiva, diminui de pelo menos 50 % em comparação com o que se passa com o polímero não carregado, e - a soma ML + MT é pelo menos igual a 1,5 vezes o valor da mesma soma obtido no caso do polímero não carregado.

A proporção de redução de RA é calculada aplicando a relação habitual seguinte:

$$\frac{\text{RA do polímero não carregado} - \text{RA do polímero carregado}}{\text{RA do polímero não carregado}} \times 100$$

Sabe-se ainda que, para confeccionar artigos conformados por moldação, se deve evitar utilizar quantidades de cargas demasiadamente grandes - tais como as superiores a 60 % em peso de carga, em relação ao conjunto polímero + carga - de maneira que as cargas não desempenhem um papel prejudicial sobre as propriedades do estado de superfície e sobre a estabilidade

dimensional dos artigos obtidos. Além disso, sabe-se que os polímeros muito carregados têm uma viscosidade excessivamente grande no estado fundido para permitir uma moldação rigorosa que tenha, se for necessário, uma boa devolução de impressão.

Outro objectivo da presente invenção é proporcionar composições que permitem conduzir a artigos conformados cuja combinação de propriedades enunciadas anteriormente é obtida com quantidades de cargas que se mantêm inferiores ou iguais a 60 % em peso.

No documento EP-A-0.044.147, propôs-se diminuir a anisotropia dos polímeros termotrópicos por meio da adição de cargas fibrilares inertes que têm uma forma acicular, por exemplo fibras de vidro curtas ou wollastonite, mas verificou-se que os objectivos em matéria de anisotropia (RA e soma ML + MT) e de quantidade de carga, definidos acima, não podem ser atingidos conjuntamente com cargas como aquelas.

Descobriu-se agora que se pode atingir o conjunto dos objectivos definidos acima, utilizando as composições judiciosamente escolhidas cuja descrição se segue.

Mais precisamente, a presente invenção diz respeito a composições de moldação que compreendem:

- a) um polímero termotrópico, e
 - b) uma carga mineral de reforço,
- caracterizadas por a carga mineral (b) corresponder às definições seguintes:

. pertence à família das cargas minerais cristalinas de forma plaquetária que têm um diâmetro médio que se situa no intervalo que vai de 0,5 a 400 μm e um factor de forma representado

pela proporção:

$$\frac{\text{diâmetro médio das partículas em } \mu\text{m}}{\text{espessura média das partículas em } \mu\text{m}}$$

que se situa no intervalo que vai de 10 a 90;

é aplicada utilizando quantidades de emprego, expressas em % em peso de carga no conjunto polímero + carga, que se situam no intervalo que vai de 20 a 60 %, com a condição complementar de que estas quantidades se situam no intervalo que vai desde um valor maior do que 50 % até 60%, quando o diâmetro médio das partículas é menor do que 20 μm .

Os polímeros termotrópicos convenientes para a aplicação da presente invenção compreendem os poliésteres totalmente aromáticos, os poliésteres alquilaromáticos, as poliesteramidas totalmente aromáticas, as poliesteramidas alquilaromáticas, as poliazometinas aromáticas, os poliésteres carbonatos aromáticos e as misturas destes polímeros.

Segundo uma modalidade preferida de aplicação da presente invenção, os polímeros termotrópicos utilizados são os poliésteres totalmente aromáticos, as poliesteramidas totalmente aromáticas e as misturas destes polímeros.

Poliésteres totalmente aromáticos que são termotrópicos, quer dizer que são capazes de formar massas fundidas anisotrópicas estão descritos, por exemplo: nas patentes de invenção norte-americanas Nº 3.991.013, 3.991.014, 4.066.620, 4.075.262, 4.118.372, 4.130.545, 4.161.470, 4.181.792, 4.188.476, 4.219.461, 4.224.433, 4.230.817, 4.346.208; no pedido de patente de invenção europeia Nº 86420013.4, publicado com o Nº.: 0.191.705; e no pedido de patente de invenção francesa Nº: 87/10177, depositado em 10 de Julho de 1987 pela Requerente;

a substância destas patentes ou destes pedidos de patente de invenção é incorporada na presente memória descritiva por referência.

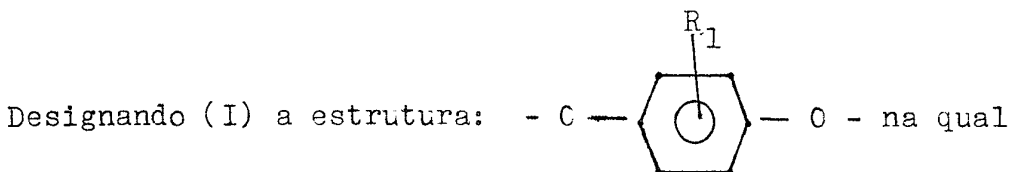
Poliesteramidas totalmente aromáticas que são termotrópicas são descritas por exemplo; nas patentes de invenção norte-americanas Nº 4.272.625, 4.330.457, 4.339.375, 4.335.132; no pedido de patente de invenção europeia Nº 87420327.6, publicado com o Nº 0.272.992; e nos pedidos de patentes de invenção francesas Nº 87/10177, 87/10179, 87/101179, depositados em 10 de Julho de 1987 pela Requerente; a substância destas patentes e destes pedidos de patente de invenção é incorporada na presente memória descritiva por referência.

Os polímeros termotrópicos que são escolhidos para a aplicação da presente invenção são aqueles que, pertencendo às famílias gerais ou preferidas mencionadas anteriormente, têm uma temperatura de escoamento que se situa no intervalo que vai desde 200 até 350°C, e, de preferência, que vai desde 260 até 330°C e que têm uma viscosidade inerente pelo menos igual a 0,5 dl g^{-1} e situada preferivelmente no intervalo que vai desde 1,0 até 4,0 dl g^{-1} . A expressão "temperatura de escoamento" é a temperatura à qual os bordos de uma amostra com a forma de cavaco de polímero ou de fibra cortada começam a arredondar-se; esta temperatura é determinada por observação visual da amostra sobre uma lamela de cobertura de objecto para uma velocidade de subida de temperatura apropriada, geralmente da ordem de 10 a 20°C por minuto, observação feita por meio de um microscópio equipado com uma platina calorífera conhecido no comércio com a marca THERMOPAN. A propósito da viscosidade ine-

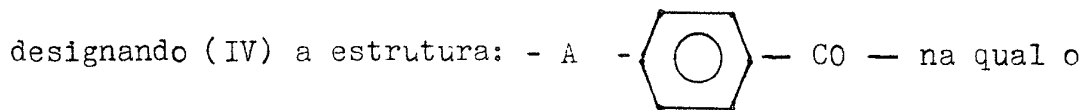
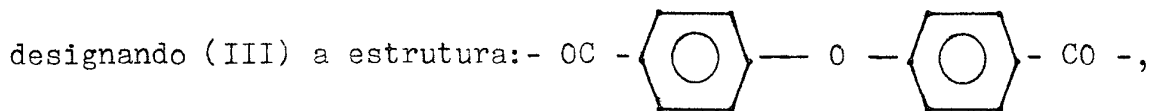
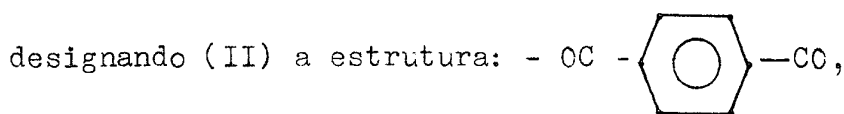
rente, convém esclarecer que é medida a 25°C sobre uma solução que contém 0,5 de polímero para 100 cm³ de uma mistura dissolvente de paraclorofenol/1,2-dicloroetano (a 50/50 em volume).

Poliésteres e poliesteramidas totalmente aromáticos termotrópicos que são muito especialmente preferidos para a aplicação da presente invenção são os descritos nos pedidos de patente de invenção europeia Nº 8642013.4 (publicado com o Nº 0.191.705) e Nº 87420327.6 (publicado com o Nº 0.272.992). Estes poliésteres e poliesteramidas têm as particularidades seguintes:

- compreendem unidades de recorrência com a fórmula (I), (II), (III) e (IV), sendo facultativa a presença das unidades (II):



R₁ representa um radical metilo ou etilo ou um átomo de cloro ou de bromo, podendo as unidades (I) ser iguais ou diferentes entre si,



símbolo A representa um átomo de oxigênio ou o grupo NH;

- a proporção molar das unidades (I) em relação à soma das uni

dades (II) + (III) situa-se no intervalo que vai de 0,95 a 1,05;

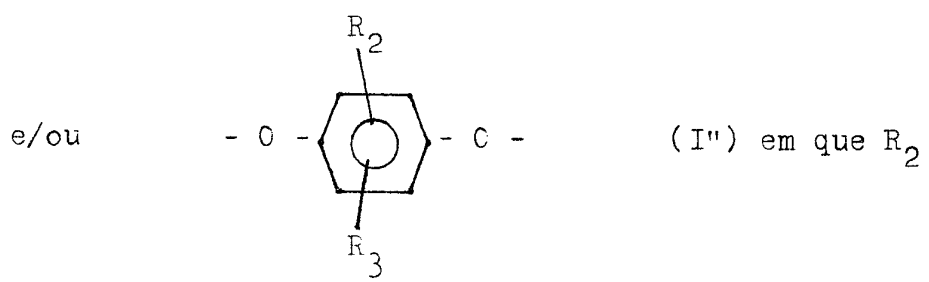
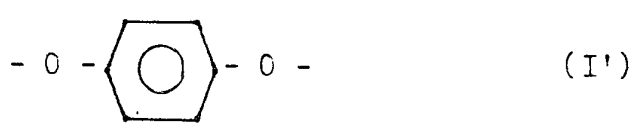
- a quantidade das unidades (II) na mistura (II) + (III) situa-se no intervalo que vai desde 0 a 70 % em moles e a das unidades (III), em relação à mesma referência, situa-se no intervalo que vai desde 100 a 30 % em moles;
- a quantidade das unidades (IV), expressa em relação à quantidade das unidades (I), situa-se no intervalo que vai, no caso em que $A = O$, de 10 a 300 % em moles, e no caso em que $A = NH$, de 5 a 100 % em moles.

Segundo uma modalidade ainda mais especialmente preferida, os poliésteres e poliesteramidas aromáticos utilizáveis na presente invenção têm uma estrutura tal como a definida anteriormente na qual:

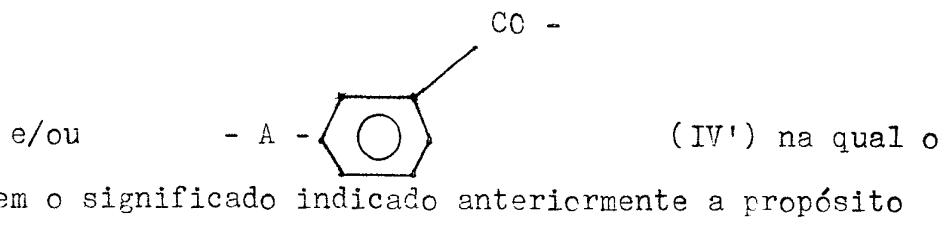
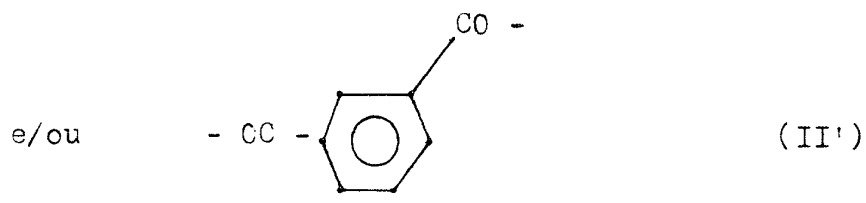
- a quantidade das unidades (II) na mistura (II) + (III) se situa no intervalo que vai desde 20 até 60 % em moles e a das unidades (III), em relação à mesma referência, vai de 80 a 40 % em moles,
- e a quantidade das unidades (IV), expressa em relação à quantidade das unidades (I) se situa no intervalo que vai, no caso em que $A = O$, de 30 a 200 % em moles, e, no caso em que $A = NH$, de 10 a 60 % em moles. Entre os poliésteres e as poliesteramidas correspondentes a esta modalidade ainda mais especialmente preferida, os que convêm bem são os polímeros que têm uma estrutura na qual as unidades (I) são iguais, com o substituinte R_1 a representar um radical metilo ou um átomo de cloro.

Os poliésteres e poliesteramidas aromáticos muito especialmente preferidos que acabam de ser mencionados abrangem

também os polímeros que podem conter também nas suas estruturas unidades aromáticas geradoras de funções éster e amida (unidades dioxi e/ou unidades dicarbonilo e/ou unidades mistas oxi/carbonilo ou amino secundário/carbonilo) que têm uma estrutura que não das unidades (I), (II), (III) e (IV), sendo a quantidade total destas unidades suplementares quando muito igual a 10 % em moles em relação à quantidade das unidades (I). Uma lista não limitativa destas unidades suplementares é a seguinte:



e R₃, que podem ser iguais ou diferentes, têm, cada um, a definição indicada anteriormente para R₁, podendo as unidades (I'') ser iguais ou diferentes entre si,



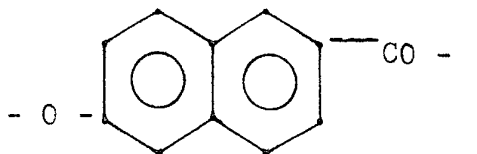
das unidades (IV).

Outro tipo de poliésteres e poliesteramidas totalmente aromáticos termotrópicos que são também muito especialmente preferidos para a aplicação da presente invenção, consiste nos polímeros descritos nas patentes de invenção norte-americanas Nº 4.161.470 e 4.330.457 que têm as particularidades seguintes:

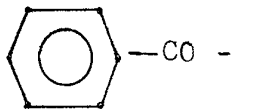
. Quando se trata dos poliésteres:

- compreendem unidades de recorrência com a fórmula (V) e (VI):

designando (V) a estrutura:



designando (VI) a estrutura - C -

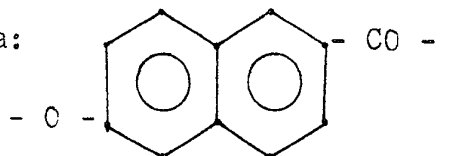


- a quantidade das unidades (V) na mistura (V) + (VI) situa-se no intervalo que vai de 10 a 90 % em moles e a das unidades (VI), em relação à mesma referência, situa-se no intervalo que vai de 90 a 10 % em moles:

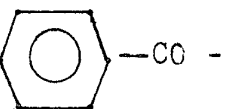
. Quando se trata das poliesteramidas:


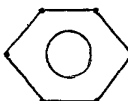
- compreendem unidades de recorrência com as fórmulas (VII), (VIII) e (IX):

designando (VII) a estrutura:



designando (VIII) a estrutura: -CC -



designando (IX) a estrutura: -HN-  -O- ou -HN-  -NH- ,

- a quantidade das unidades (VII) na mistura (VII) + (VIII) + (IX) situa-se no intervalo que vai de 10 a 90 % em moles, a das unidades (VIII), em relação à mesma referência, situa-se no intervalo que vai de 5 a 45 % em moles e a das unidades (IX), em relação à mesma referência, situa-se no intervalo que vai de 5 a 45 % em moles.

Entre os poliésteres e as poliesteramidas totalmente aromáticas pertencentes a este outro grupo de polímeros muito especialmente preferidos, os que convêm bem são os polímeros à venda no comércio pela sociedade CELANESE, com a marca registada VECTRA, de tipo A 900 (poliéster) ou B 900 (poliesteramida).

Como cargas minerais cristalinas de forma plaquetária, com um diâmetro médio que se situa no intervalo que vai de 0,5 a 400 um e com um factor de forma que se situa no intervalo que vai de 10 a 90, que são utilizadas de maneira preferencial, citar-se-ão em particular: a mica, o talco natural, o talco calcinado ou uma mistura destas espécies.

A mica aplicada pode pertencer a uma ou outra das famílias e géneros seguintes: mica branca, género: designadamente muscovite, fengite e paragonite; mica negra, género: designadamente biotite e flogopite; mica rosada, género: designadamente lepidolite. Quanto ao talco, com a fórmula química $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, pode pertencer designadamente quer à variedade ferrídica, quer à variedade níquelífera. A carga mineral de acordo com a presente invenção pode ser também talco que tenha sido submetido a um tratamento de calcinação. Este tratamento consiste em aquecer o talco escolhido a uma temperatura pelo



menos igual a 500°C , situada mais precisamente entre 800 e 1100°C , operando no ar ambiente, sob atmosfera de azoto ou sob atmosfera de ar húmido; pode trabalhar-se num forno estático, num forno giratório ou num aparelho de calcinação "flash", durante um intervalo de tempo que vai por exemplo de 2 horas a 5 horas.

A utilização da mica corresponde a uma forma de realização da invenção particularmente interessante. O emprego de mica negra pertencente ao género flogopite, para reforçar o polímero termotrópico, corresponde a uma forma de realização da invenção mais particularmente interessante.

Habitualmente, utiliza-se, no caso da mica, uma carga que compreende escamas cujo diâmetro médio está compreendido entre $10\ \mu\text{m}$ e $400\ \mu\text{m}$, e, de preferência, entre $20\ \mu\text{m}$ e $300\ \mu\text{m}$; no caso do talco, natural ou calcinado, utiliza-se uma carga que compreende partículas cujo diâmetro médio está compreendido entre $0,5\ \mu\text{m}$ e $100\ \mu\text{m}$, e, de preferência, entre $1\ \mu\text{m}$ e $15\ \mu\text{m}$. Quanto ao factor de forma, ele situa-se de preferência entre 30 e 90 no caso da mica e entre 10 e 30 no caso do talco, natural ou calcinado.

As quantidades de carga mineral de reforço a utilizar para preparar as composições de acordo com a invenção são as indicadas anteriormente na presente memória descritiva. De notar que o limite mínimo destas quantidades deve ser aumentado de 20 até um valor superior a 50 %, e, mais precisamente de 20 a 51 % quando o diâmetro médio das partículas é inferior a $20\ \mu\text{m}$ (é o que sucede, em particular, quando se empregam talcos do comércio), de maneira que a carga produza o efeito técnico desejado que é apresentado anteriormente no primeiro objectivo da invenção.

4

ção. Obtêm-se resultados muito satisfatórios em matéria de anisotropia (RA e soma ML + MT) com quantidades de carga mineral, que se situam de preferência no intervalo que vai de 20 a 50 % em peso, quando o diâmetro médio das partículas é igual ou maior do que 20 μm ; no caso de este diâmetro médio ser muito inferior a 20 μm , como um diâmetro médio compreendido entre 1 μm e 15 μm , os resultados muito satisfatórios que acabam de ser mencionados correspondem a quantidades de carga mineral que se situam de preferência no intervalo que vai de 55 % a 60 % em peso.

Uma forma de realização da invenção ainda mais particularmente interessante consiste, portanto, em aplicar mica com um diâmetro médio compreendido entre 20 μm e 300 μm e um factor de forma que se situa entre 30 e 90, sendo esta carga mineral utilizada em quantidades situadas no intervalo que vai de 20 % a 50 % em peso.

Outra forma de realização interessante da invenção consiste também em utilizar talco natural com um diâmetro médio compreendido entre 1 μm e 15 μm e um factor de forma que se situa entre 10 e 30, sendo esta carga mineral utilizada em quantidades situadas no intervalo que vai de 55 a 60 % em peso.

As composições de acordo com a presente invenção podem compreender também, e esta é uma medida que pode ser vantajosa em particular no caso de utilização de mica e/ou de talco calcinado, um agente de acoplamento. Este agente de acoplamento é escolhido em geral entre os compostos organo-silícicos polifuncionais. Estes compostos compreendem pelo menos um grupo alcoxi-silano de fórmula geral $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{R}_4$ na qual R_4 repre

4

· senta um grupo alquilo inferior capaz de se ligar com a carga mineral e, pelo menos, outro grupo capaz de se ligar com o polímero. Com os polímeros termo trópicos da presente invenção, este outro grupo funcional pode ser um grupo amino ou um grupo epoxi. São exemplos de compostos organo-silícicos convenientes: γ -aminopropiltrimetoxi-silano, γ -aminopropiltriethoxi-silano, N- (β -aminoetil)- γ -aminopropiltrimetoxi-silano, β -(3,4-epoxi-ciclohexil)-etiltrimetoxi-silano, γ -glicidoxipropiltrimetoxi-silano.

A quantidade de agente de acoplamento necessária para promover uma boa ligação entre a carga mineral de reforço e o polímero de base é relativamente pequena. Uma quantidade de apenas 0,1 % de agente de acoplamento em relação ao peso da carga pode ser suficiente. Em geral, quantidades de agente de acoplamento compreendidas entre 0,3 e 4 % são muito satisfatórias.

As composições poliméricas termotrópicas reforçadas de acordo com a presente invenção podem ser preparadas de diversas maneiras já conhecidas.

A mistura dos diversos constituintes pode ser feita, por exemplo, em dois períodos: um primeiro período no qual os diversos constituintes são agitados conjuntamente à temperatura ambiente (23°C) num misturador de pó clássico (que pode ser simplesmente a tremonha de alimentação de uma extrusora) e um segundo período no qual esta mistura prévia é homogeneizada por malaxagem a quente a uma temperatura superior a 200°C numa extrusora com um ou mais parafusos. Pode prever-se, se for necessário, entre estes dois períodos, uma secagem num grau variável da mistura prévia obtida no fim do primeiro período. Depois destes

tratamentos, as composições da invenção são transformadas em geral em granulados que serão utilizados ulteriormente para a conformação dos artigos desejados, operando nos aparelhos clássicos, de moldação.

No caso de se aplicar um agente de acoplamento, este pode ser incorporado no meio de preparação das composições da invenção de diversas maneiras: segundo uma primeira variante, o agente de acoplamento pode ser depositado previamente na carga que vai servir para reforçar o polímero; de acordo com uma segunda variante, o agente de acoplamento pode ser depositado previamente no polímero antes da adição da carga; segundo uma terceira variante, o agente de acoplamento pode ser misturado directamente com o polímero e a carga. Tendo em conta o que precede, a expressão "diversos constituintes", utilizada acima a propósito do modo de preparação das composições de acordo com a invenção, vai significar:

variante 1: carga mineral previamente tratada + polímero;

variante 2: carga mineral + polímero tratado previamente;

variante 3: polímero + carga mineral + agente de acoplamento.

O tratamento com o agente de acoplamento, quando se utiliza algum, efectua-se habitualmente por incorporação directa ou progressiva deste agente, em estado puro ou dissolvido num dissolvente apropriado, na carga (variante 1), no polímero (variante 2) ou no conjunto carga + polímero (variante 3). No caso da variante 1 em particular, é possível tratar a carga pela técnica da mistura em leito fluidificado ou pela técnica que utiliza um misturador rápido.

As composições poliméricas de acordo com a invenção po-

dem ser ainda preparadas confeccionando uma mistura-mestra, apresentada sob a forma de granulados ou de pasta à base de uma parte do polímero a reforçar, carga e eventualmente agente de acoplamento que será misturada em seguida antes da aplicação com grânulos ou uma pasta do resto do polímero a reforçar.

As composições de acordo com a invenção podem conter, além disso, um ou mais aditivos como por exemplo pigmentos, estabilizadores, agentes de nucleação, modificadores de características no escoamento e agentes ignífugantes. As quantidades incorporadas destes aditivos não ultrapassam em geral 40 % do peso da matriz polimérica.

A composições de acordo com a invenção podem ser seguidamente moldadas por injeção segundo a prática geral, utilizando técnicas conhecidas e operando no interior da zona de anisotropia do polímero termotrópico. Far-se-á notar que a termotropia é fácil de pôr em destaque quando se observa o polímero no estado fundido num sistema óptico equipado com dois polarizadores cruzados (90° de ângulo): produz-se com as amostras anisotrópicas uma birrefringência e uma transmissão da luz polarizada através dos polarizadores cruzados. O destaque dado à anisotropia dos polímeros termotrópicos de acordo com a presente invenção foi efectuado pelo processo termo-óptico TCT descrito na patente de invenção francesa Nº 2.270.282. A expressão "zona de anisotropia" é o intervalo de temperatura que parte da temperatura à qual surge a birrefringência e a transmissão da luz através dos dois polarizadores cruzados e que se situa acima da referida temperatura, intervalo que tem um limite superior variável e no qual a massa fundida é anisotrópica sem nenhum risco de de-

composição do polímero. Em geral, as massas fundidas anisotrópicas que são visadas no âmbito da presente invenção têm uma zona de anisotropia que abrange pelo menos 30°C.

Os artigos conformados obtidos têm pelo menos as duas propriedades seguintes:

- a proporção de anisotropia RA) diminui de pelo menos 50 %; por exemplo, uma proporção de diminuição da RA de 67,7 % pode ser atingida com apenas 26,7 % em peso de pica negra do género flogopite, vendida no mercado pela Sociedade MARIETTA com a denominação de SUZORITE 60 S; e
- além disso, a soma ML + MT é pelo menos igual a 1,5 vezes o valor da mesma soma obtida no caso do polímero não carregado; por exemplo, no caso da carga particular mencionada acima, esta soma é igual a 2,09 vezes o valor tomado como referência.

Os exemplos não limitativos que se seguem mostram como a presente invenção pode ser aplicada na prática.

EXEMPLOS 1 a 6 E ENSAIOS COMPARATIVOS A - F:

1. Descrição do polímero termotópico utilizado

Prepara-se um copoliéster aromático do tipo do descrito no pedido de patente de invenção europeia Nº 86420013.4, publicado com o Nº 0.191.705

Num reactor de policondensação de 7,5 litros, agitado e quecido por um fluído portador de calor que circula no duplo invólucro do reactor, que tem um dispositivo de destilação e lavagem por um gás inerte, introduzem-se os reagentes seguintes:

(1) diacetato de metil-hidroquinona: 1456 g

Proporção molar (1)/(2) + 3 = 1

- (2) ácido tereftálico: 581 g
50 % em moles na mistura (2) + (3)
- (3) 4,4'-dicarboxi-difeniléter: 903 g
50 % em moles na mistura (2) + (3)
- (4) ácido para-acetoxibenzóico: 756 g
60 % em moles em relação a (1).

O reactor é purgado com azoto, em seguida aquecido pelo fluído portador de calor regulado para 260°C, durante 2 horas e 20 minutos. O volume de ácido acético destilado é de 890 cm³ (ou sejam 85 % da teoria). Eleva-se em seguida progressivamente a temperatura do fluído portador de calor até 300°C, no decurso de 60 minutos, diminuído durante o mesmo o mesmo tempo a pressão de 1010.10² Pa para 0,39.10² Pa. Uma vez interrompida a destilação de ácido acético, mantém-se ainda a temperatura de 300°C e a pressão de 0,39.10² Pa durante 39 minutos. O volume total de ácido acético recolhido é de 1040 cm³ (ou sejam 100 % da teoria).

O polímero obtido é acinzentado e tem aspecto fibroso. Tem uma viscosidade inerente de 2,07 dl g⁻¹. A temperatura de escoamento é de 290°C. A zona de anisotropia vai de 290°C até mais de 350°C

2. Realização das composições segundo a invenção

O copoliéster termotrópico obtido é utilizado para preparar diversas composições carregadas com micas de diferentes naturezas em proporções variáveis que são as indicadas no quadro 1 apresentado adiante.



O modo operativo geral de preparação destas composições é o seguinte:

- . Operando num misturador de rolos ELTE 650 da Sociedade ENGELSMANN, põe-se em contacto directo à temperatura ambiente o polímero termotrópico com a caga mineral. As micas utilizadas pertencem à família da mica negra, género: flogopite; são vendidas no mercado pela Sociedade MARIETTA com as denominações;
- SUZORITE 60 S: o diâmetro médio é de 280 μm e o factor de forma é igual a 68;
- SUZORITE 150 S: o diâmetro médio é de 150 μm e o factor de forma é igual a 47; e
- SUZORITE 325 S: o diâmetro médio é de 22 μm e o factor de forma é igual a 33.

A mistura prévia preparada com cada uma das micas mencionadas anteriormente é seguidamente posta a secar numa estufa aquecida a 160°C, durante 16 horas, sob uma pressão reduzida de $1,33 \cdot 10^2$ Pa.

- . A mistura prévia tratada em estufa é seguidamente malaxada no estado fundido numa extrusora da marca LEISTRITZ que compreende dois parafusos co-rotativos, com um diâmetro D igual a 34 mm e com um comprimento igual a 35 D ; o perfil dos parafusos é apropriado para o trabalho dos poliésteres aromáticos; a extrusora está equipada com uma fieira de um furo de 4 mm de diâmetro; as condições da extrusora são as seguintes:
- temperatura de fieira: 310°C
- velocidade de rotação dos parafusos: 200 r.p.m.
- débito de matéria: aproximadamente 10 kg/h.



O produto recolhido sob a forma de haste é arrefecido ao ar ambiente, em seguida é granulado a seco.

A partir dos granulados obtidos, preparam-se placas quadradas com as dimensões de $100 \times 100 + 2$ mm que são moldadas por injeção. Esta moldação efectua-se por meio de uma máquina parafuso-êmbolo com a marca BATTENFELD tipo BSKM 100/70 DS 2000 nas condições seguintes:

- temperatura da matéria: 290°C
- temperatura do molde: 100°C
- pressão de injeção: $65 \cdot 10^5$ Pa
- pressão de manutenção: $25 \cdot 10^5$ Pa
- duração do ciclo de injeção: 30 segundos.

As amostras, cujas forma e dimensões correspondem às definidas pela norma mencionada adiante, são tomadas nas placas moldadas obtidas a fim de efectuar ensaios de flexão:

o módulo em flexão é medido a 23°C em amostras condicionadas a EH 0 (zero % de humidade relativa) segundo as indicações da norma NF T 51001 (as amostras são colocadas em dessecador sobre gel de sílica e secas novamente após 24 horas à temperatura ambiente, sob uma pressão reduzida de $0,67 \cdot 10^2$ a $1,33 \cdot 10^2$ Pa antes de efectuarem as medições); convém notar que esta propriedade mecânica foi medida em amostras obtidas por um lado longitudinalmente (sentido da injeção), e, por outro lado, transversalmente (sentido perpendicular à injeção). Os resultados dos ensaios de flexão estão indicados no quadro 1 que se segue.

Como ensaios comparativos, reproduziram-se as operações já descritas anteriormente, mas:

- ensaio A: sem utilizar carga mineral e não fazendo, portanto,



mistura prévia,

- Ensaio B, C e D: utilizando quantidades de mica que se situam fora do intervalo de valores de acordo com a presente invenção.

Como outros ensaios comparativos, reproduziram-se as operações descritas anteriormente, mas, desta vez, utilizando em vez de mica uma quantidade comparável:

- ensaio de E: de fibras de vidro que têm um comprimento médio de 4500 μm e um diâmetro médio de 15 μm , vendidas no mercado pela Sociedade OWENS CORNING FIBERGLAS com a referência 429 YZ; e
- ensaio F: de wollastonite com um comprimento médio de fibras de 75 μm e um diâmetro médio de 25 μm , vendida no mercado pela Sociedade PARAISTEN KALKKIOY.

Quadro 1

Exemplo/ Ensaio	Natureza da Carga	Quantidade de Carga		Módulo de Flexão			Soma ML + MT
		% Peso	% Volume	ML	MT	Proporção de anisotropia ML/MT	
A	-	0	0	9,8	2,1	4,67	11,9
B	Mica 60 S	10,7	5,7	11,7	4,6	2,54	16,3
1	Mica 60 S	26,7	15,4	15,0	9,9	1,51	24,9
C	Mica 150 S	11,0	5,9	11,4	4,0	2,85	15,4
2	Mica 150 S	29,6	17,4	13,0	8,3	1,57	21,3
3	Mica 150 S	44,5	28,6	18,1	14,2	1,27	32,3
D	Mica 325 S	9,7	5,1	10,4	3,7	2,81	14,1
4	Mica 325 S	24,6	14,0	12,5	7,1	1,76	19,6
5	Mica 325 S	40,7	25,5	16,1	12,4	1,29	28,5
6	Mica 325 S	48,2	31,8	18,5	14,3	1,29	32,8
E	Fibra de Vidro	28,5	18,7	11,1	5,4	2,06	16,5

Quadro 1 (Continuação)

Exemplo/ Ensaio	Natureza da Carga	Quantidade de Carga			Módulo de Flexão		
		% Peso	% Volume	ML	MT	Proporção de anisotropia ML/MT	Soma ML + MT
F	WOLLASTONITE	26,2	15,0	10,1	3,6	2,81	13,7

ML = módulo longitudinal em flexão.

MT = módulo transversal em flexão.

...

EXEMPLO 7 E Ensaio Comparativos G, H, e I:

Reproduziram-se as operações descritas no exemplo 1, mas, desta vez, utilizando:

. em vez do polímero termotrópico de acordo com o pedido de patente de invenção europeia Nº 86420013.4, resultante do diacetato de metil-hidroquinona, o polímero termotrópico do mesmo tipo resultante do diacetato de cloro-hidroquinona; no reactor descrito no exemplo 1, parágrafo 1, introduzem-se agora os reagentes e catalisadores seguintes:

- (1) diacetato de cloro-hidroquinona: 1028 g
proporção molar (1)/(2) + (3) = 1
- (2) ácido tereftálico 373 g
50 % em moles em mistura (2) + (3)
- (3) 4,4'-dicarboxi-difeniléter: 581 g
50 % em moles em mistura (2) + (3)
- (4) ácido para-acetoxibenzóico: 275,5 g
34 % em moles em relação a (1)
- (5) acetato de magnésio: 1,13 g
500 ppm.

O reactor é purgado com azoto, em seguida aquecido pelo fluído portador de calor regulado para 260°C, durante 2 horas e 20 minutos. O volume de ácido acético destilado é de 506 cm³ (ou sejam 83 % da teoria). Eleva-se a seguir progressivamente a temperatura do fluído portador de calor até 330°C no decurso de 40 minutos, diminuindo durante o mesmo tempo a pressão de 1010.10² Pa para 0,39.10² Pa. Uma vez interrompida a destilação

de ácido acético, mantém-se ainda a temperatura de 330°C e a pressão de $0,39 \cdot 10^2$ durante 12 minutos e 30 segundos. O volume total de ácido acético recolhido é de 602 cm^3 (ou sejam 100 % da teoria). O polímero obtido é acinzentado e tem aspecto fibroso. Tem uma viscosidade inerente de $1,4 \text{ dl g}^{-1}$. A temperatura de escoamento é de 290°C . A zona de anisotropia vai de 290°C até mais de 350°C ;

. e, em vez da mica, diversas quantidades de talco natural vendido no mercado pela Sociedade dos TALCOS DE LUZENAC com a denominação de 15 M 00; o diâmetro médio das partículas é de $8 \mu\text{m}$ e o factor de forma é da ordem de 20.

As quantidades de talco aplicadas, que se situam no intervalo de valores de acordo com a presente invenção para o exemplo 7, mas que se situam fora deste intervalo para os ensaios H e I, e as propriedades mecânicas dos objectos obtidos estão indicadas no quadro 2 que se segue. Neste quadro, encontrar-se-ão também os resultados do ensaio testemunha G efectuado sem utilizar talco.

Quadro 2

Exemplo/ Ensaio	Quantidade de Talco			Módulo de Flexão				
	% Peso	% Volume	ML	MT	Proporção de ani-	Soma	ML/MT	ML + MT
G	0	0	11,0	2,0	5,50	13,0		
H	25	15	12,0	4,0	3,00	16,0		
I	30	18	11,0	4,5	2,44	15,5		
7	60	43	10,5	9,5	1,11	20,0		

EXEMPLOS 8 e 9 e Ensaio Comparativos J e K

Reproduziram-se as operações descritas anteriormente no exemplo 1, mas, desta vez, utilizando polímeros termotrópicos vendidos no mercado pela Sociedade CELANESE com a marca VECTRA:

- exemplo 8: o polímero utilizado é de tipo A 900 e trata-se de um poliéster que compreende unidades de recorrência 6-oxi-2-naftoílo, (aproximadamente 20 % em moles) e para-oxibenzoílo (aproximadamente 80 % em moles);
- exemplo 9: o polímero utilizado é de tipo B 900 e trata-se de uma poliesteramida que compreende unidades de recorrência 6-oxi-2-naftoílo, tereftaloílo e para-aminobenzoílo.

A carga mineral utilizada é nestes dois exemplo a mica negra, género: flogopite, vendida no mercado com a denominação SUZORITE 60 S, e as suas quantidades de emprego são nos dois casos iguais a 40 % em peso.

Como ensaios comparativos, reproduziram-se as mesmas operações, mas seom utilizar carga mineral: ensaio J com o polímero de tipo A 900 puro; e ensaio K com o polímero de tipo B 900 puro.

As propriedades mecânicas dos objectos obtidos estão indicadas no quadro 3 seguinte.

Qua-

Quadro 3

Exemplo/	Natureza da Mica	Quantidade de Mica		Módulo de Flexão GPa			
		% Peso	% Volume	ML	MT	Proporção de anisotropia ML/MT	Soma ML + MT
J	-	0	0	10,7	2,9	3,69	13,6
8	60 S	40	28,6	19,15	10,8	1,77	29,9
K	-	0	0	17,3	4,3	4,02	21,6
9	60	40	28,6	26,9	13,8	1,95	40,7

...

REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para a preparação de composições de moldação, caracterizado pelo facto de se misturar:

a) um polímero termotrópico, e

b) uma carga mineral de reforço,

correspondendo a carga mineral (b) às definições seguintes:

. pertence à família das cargas minerais cristalinas de forma plaquetária com um diâmetro médio que se situa no intervalo que vai de 0,5 a 400 μm e um factor de forma representado pela proporção:

diâmetro médio das partículas em μm

espessura média das partículas em μm

que se situa no intervalo que vai de 10 a 90;

. utilizando-se quantidades, expressas em % em peso de carga no conjunto polímero + carga, que se situam no intervalo que vai de 20% a 60%, com a condição complementar de que estas quantidades se

situem no intervalo que vai desde um valor superior a 50% até 60% quando o diâmetro médio das partículas for inferior a 20 μm .

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os polímeros termotrópicos convenientes serem os poliésteres totalmente aromáticos, os poliésteres alquilaromáticos, as poliesteramidas totalmente aromáticas, as poliesteramidas alquilaromáticas, as poliazometinas aromáticas, os poliésteres carbonatos aromáticos e as misturas destes polímeros.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por os polímeros termotrópicos utilizados serem os poliésteres totalmente aromáticos, as poliesteramidas totalmente aromáticas e as misturas destes polímeros.

4.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado por os polímeros termotrópicos terem uma temperatura de escoamento que se situa no intervalo que vai de 200°C até 350°C e terem uma viscosidade inerente pelo menos igual a 0,5 dl g^{-1} .

5.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado por a carga mineral cristalina de forma plaquetária utilizada ser constituída por mica, talco natural, talco calcinado ou uma mistura destas espécies.

6.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por se utilizar mica.

7.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de se incluir ainda, juntamente com o polímero termotrópico a) e a carga mineral b), um agente de união constituído por um composto organo-silícico polifuncional que compreende pelo menos um grupo alcoxisilano que se pode ligar com a carga mineral e pelo menos um grupo que se pode ligar com o polímero a).

8.- Processo para a fabricação de artigos conformados, caracterizado pelo facto de se submeter uma composição preparada pelo processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 7 a uma operação de moldação.

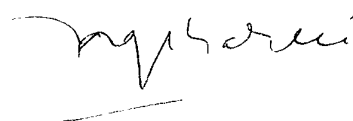
9.- Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de os artigos conformados obtidos terem pelo menos as duas propriedades seguintes:

- a proporção de anisotropia (RA) diminui de pelo menos 50%;
- além disso, a soma ML+MT é pelo menos igual a 1,5 vezes o

valor da mesma soma obtida no caso do polímero não carregado,

Lisboa, 12 de Julho de 1989

O Agente Oficial da Propriedade Industrial



RESUMO

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES DE MOLDAÇÃO
À BASE DE POLÍMEROS TERMOTRÓPICOS REFORÇADOS COM CAR-
GAS MINERAIS"

A presente invenção diz respeito a um processo para a preparação de composições de moldação, utilizáveis para a fabricação de objectos moldados, mediante mistura de um polímero termotrópico e de uma carga mineral de reforço particular.

De acordo com a invenção, a carga mineral corresponde às definições seguintes:

. pertence à família das cargas minerais cristalinas de forma plaquetar com um diâmetro médio que se situa no intervalo que vai de 0,5 a 400 μm e um factor de forma representado pela proporção:

$$\frac{\text{diâmetro médio das partículas em } \mu\text{m}}{\text{espessura média das partículas em } \mu\text{m}}$$

que se situa no intervalo que vai de 10 a 90;

. para a sua preparação utilizam-se quantidades, expressas em % em peso de carga no conjunto polímero + carga, que se situam no intervalo que vai de 20% a 60%, com a condição complementar de estas quantidades se situarem no intervalo que vai de um valor superior a 50% até 60% quando o diâmetro médio das partículas é inferior a

20 μm .

Os objectos moldados obtidos a partir destas composições

apresentam propriedades mecânicas melhoradas cuja anisotropia é muito diminuída.

Lisboa, 12 de Julho de 1989,
O Agente Oficial da Propriedade Industrial

