



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0802693-9 B1



(22) Data do Depósito: 29/08/2008

(45) Data de Concessão: 29/09/2020

(54) Título: NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS, PROCESSO DE PREPARO E USO DOS MESMOS

(51) Int.Cl.: C08K 3/00; C08K 9/00.

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP.

(72) Inventor(es): FÁBIO DO CARMO BRAGANÇA; FERNANDO GALEMBECK; LEONARDO FONSECA VALADARES.

(57) Resumo: NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS, PROCESSO DE PREPARO E USO DOS MESMOS. A presente invenção proporciona nanocompósitos de polímeros que compreendem uma partícula em escala nanométrica e um agente tensoativo. O processo de obtenção destes nanocompósitos é realizado em meio aquoso, na presença de um polímero, um tensoativo e uma nanopartícula e uma etapa posterior de secagem e fusão da mistura formada. O nanocompósito da presente invenção apresenta maior dureza e tenacidade e pode ser utilizado em diversos materiais.

Nanocompósitos Poliméricos, Processo de Preparo e Uso dos mesmos

Campo da Invenção

[001] A presente invenção pertence ao campo dos nanocompósitos de polímeros. Refere-se a um método de preparar nanocompósitos com polímeros apolares através da modificação das características superficiais destas partículas, pela adsorção de tensoativo ou oxidação mecânoquímica ou química, fazendo com que estas passem a ser capazes de interagir fortemente com nanopartículas inorgânicas presentes no meio aquoso para formar um nanocompósito. O nanocompósito da presente invenção apresenta maior flexibilidade e resistência à ruptura e pode ser utilizado em diversos materiais, tendo sua aplicação em diversos segmentos da indústria.

Fundamentos da Invenção

[002] Os nanocompósitos poliméricos pertencem a uma nova classe de materiais, que atrai cada vez mais investimentos em pesquisa e desenvolvimento. Este fato deve-se, em muito, a manifestação de novas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas, destes materiais, frente aos polímeros puros ou aos compósitos que possuem cargas com dimensões micro e milimétricas.

[003] Estas novas propriedades estão diretamente relacionadas com as interações interfaciais entre os componentes do sistema e variam dependendo do tipo de polímero e de nanopartícula, além do método de síntese utilizado. Os nanocompósitos que utilizam partículas nanométricas lamelares, como as argilas, são de especial interesse, pois nestas partículas as interações interfaciais são maximizadas devido à grande área disponível para interações. Dentre as mais versáteis e economicamente viáveis estão as esmectitas, pois são abundantes na crosta terrestre, e não apresentam riscos ambientais ou de toxicidade. Além disso, este tipo de argila possui carga negativa em sua superfície, proveniente de substituições isomórficas na estrutura cristalina.

[004] Existem muitas variações dos três processos utilizados para a síntese de nanocompósitos de polímeros hidrofóbicos e nanopartículas: a polimerização *in situ*, a mistura em solução e a intercalação por fusão.

[005] Na polimerização *in situ*, as cadeias do polímero são formadas entre as nanopartículas. O procedimento básico utiliza o intumescimento do silicato em um líquido que contém o monômero. A polimerização pode ser iniciada por aquecimento, radiação ou através de um iniciador orgânico. Este procedimento foi inicialmente utilizado com sucesso para sintetizar nanocompósitos com nylon e montmorilonita e depois expandido para outros termoplásticos.

[006] Na metodologia de solução, polímero é solubilizado em um solvente orgânico, onde também possa ser dispersa a argila. A utilização de polímeros dispersos em meio aquoso, como os látexes, é a grande responsável pelo sucesso de uma variante desta técnica, pois não utiliza a modificação da argila, não utiliza solventes orgânicos e apresenta um grande ganho de propriedades mecânicas e de resistência a solventes, que superam em muito, a dos polímeros puros. Esta técnica pode ser utilizada para fabricação de nanocompósitos com alguns polímeros termoplásticos, ou com resinas epóxi, mas a etapa de remoção do solvente envolve ganhos significativos em equipamentos e energia.

[007] Na intercalação por fusão, a argila é misturada ao polímero em estado fundido. O filossilicato é mecanicamente misturado ao termoplástico por extrusão ou usando um misturador interno. Este é o método mais utilizado para a preparação de nanocompósitos com polímeros termoplásticos. Cada um destes processos apresenta vantagens e desvantagens.

[008] A polimerização *in situ* é utilizada para polímeros pouco solúveis e apresenta como desvantagens o fato da esfoliação da argila ser dependente do intumescimento e da difusão dos monômeros nas galerias, o fato dos oligômeros poderem ser formados se a polimerização for incompleta, e a possibilidade de introdução de partículas estranhas ao meio reacional. Como exemplos deste tipo de polimerização podemos citar o nylon, epóxi,

poliuretanas, poliestireno, poliéster insaturado, poli(tereftalato de etileno), polióxido de etileno.

[009] A polimerização em solução ou dispersão aquosa apresenta a vantagem da utilização de meio aquoso, quando possível, mas apresenta a desvantagem do uso de grande quantidade de solvente e da compatibilidade entre polímero, argila e o solvente ser restrita a alguns casos. Como exemplo, podemos citar os látexes naturais e sintéticos, policaprolactona e acetato de celulose.

[010] A polimerização por fusão tem a vantagem de não utilizar solvente, mas apresenta como desvantagem a baixa penetração do polímero nas galerias da argila, a utilização de grandes equipamentos para homogeneização (extrusão), a degradação do substituinte orgânico devido à temperatura de fusão de alguns polímeros e a necessidade da incorporação de grupos polares na matriz polimérica, quando utilizado para polímeros apolares. Como exemplos, pode-se citar as poliolefinas, poliamida, poli(tereftalato de etileno) e o poliestireno.

[011] O sucesso da confecção de nanocompósitos poliméricos está na dispersão adequada das nanopartículas na matriz polimérica e na força da interação entre estas e o polímero. A metodologia proposta pelos autores desta invenção permite dispersar nanopartículas de maneira eficiente em meio aquoso e controlar a força de interação destas com o polímero através de uma metodologia totalmente nova, na qual modifica-se, através de adsorção e/ou oxidação, a superfície do plástico. Esta modificação permite que plásticos que não são “molhados” pela água, passem a apresentarem novas características de superfície, através da adsorção de um tensoativo, ou da oxidação, criando uma interface de comunicação do polímero com o meio aquoso e com as nanopartículas dispersas neste meio, possibilitando a formação do nanocompósito como ilustrado na Figura 1. Este método é simples, eficiente e não utiliza variações das rotas já estabelecidas como polimerização ou dissolução do polímero. Trata-se de um caminho totalmente novo, que

possibilita a confecção de uma gama de produtos através de ajustes simples ou substituições do polímero, da nanopartícula ou do tensoativo.

[012] São vários os mecanismos pelos quais os tensoativos em solução aquosa podem ser adsorvidos em substratos sólidos: troca iônica, formação de pares iônicos, ligações de hidrogênio, adsorção por polarização de elétrons π , adsorção por forças dispersivas, interações hidrofóbicas. O processo por forças dispersivas ocorre via forças de van der Waals agindo entre o adsorvente e moléculas do adsorbato. As interações hidrofóbicas ocorrem quando existe mútua atração entre os grupos hidrofóbicos das moléculas do adsorbato (quando este os possui) e sua tendência em “escapar” do ambiente polar (aquoso) se torna grande o suficiente para permitir que se adsorvam no substrato, isoladamente ou formando agregados.

[013] Quando um polímero hidrofóbico é adicionado a uma solução de tensoativo, este fornece uma elevada área superficial com a qual o tensoativo pode interagir reduzindo a tensão superficial polímero/água e diminuindo a energia livre do sistema. Se os tensoativos presentes no meio aquoso forem iônicos, após a interação, as partículas hidrofóbicas do polímero passam a contar com grupos ionicamente carregados ligados à sua superfície.

[014] Quando partículas de tamanho nanométrico que também possuem carga iônica são adicionadas à dispersão de polímero/tensoativo, passam a existir no meio reacional, entidades distintas (polímero/tensoativo e nanopartículas) carregadas eletrostaticamente que são capazes de interagir fortemente. Segundo este mecanismo, por exemplo, lâminas de argila nanométrica que possuem carga superficial negativa podem interagir com grupos positivos adsorvidos em partículas de polímero.

[015] Ishida e colaboradores (Ishida et al 2000) estudaram o efeito de uma montmorilonita misturada a uma resina epóxi e vinte e quatro polímeros termoplásticos diferentes. Os nanocompósitos foram preparados através da fusão e mistura dos componentes com 2% em massa de epóxi e 10% em massa de argila. Através do monitoramento do pico de difração característico das argilas nos difratogramas de raios X, os autores puderam concluir que

fatores como massa molar, concentração da resina epóxi, taxa de mistura, tempo de mistura e o tipo de íon amônio utilizado para modificar a argila, afetam a eficiência da formação do nanocompósito assim como a estruturação das lâminas na matriz.

[016] Jang e colaboradores (Jang et al 2005) estudaram a correlação entre o parâmetro de solubilidade do polímero, do tensoativo e da dispersão de argila, no processo de polimerização *in situ*. Os autores concluíram que a entrada do tensoativo na região interlamelar foi o fator fundamental para o sucesso da síntese.

[017] A busca na literatura patentária apontou alguns documentos relevantes descritos a seguir.

[018] O documento US 4,421,660 revela um colóide que compreende partículas compreendendo um sólido inorgânico. Especificamente, o referido sólido inorgânico compreende propriedades magnéticas, apresenta diâmetro inferior a 0.6 µm e pode ser óxido de ferro, dióxido de titânio, sílicas e silicatos como argila, e partículas de vidro dentre outros possíveis. Esta partícula compreende ainda o uso de monômeros hidrofóbicos e de um surfactante. A presente invenção difere do referido documento por não compreender o uso de monômeros.

[019] O documento US 7,084,199 descreve um nanocompósito que compreende um polímero termoplástico de peso molecular maior que 100,000, um silicato trocador de cátion. O processo de produção deste nanocompósito compreende as etapas de misturar um polímero polipropileno com um peróxido orgânico e um anidrido maleico, misturar o polímero formado com uma camada de sílica trocadora de ânion e com um elastômero termoplástico. A presente invenção difere do referido documento pelo fato de compreender o uso de um agente surfactante no processo de obtenção do nanocompósito.

[020] O documento US 7,160,942 revela um nanocompósito que compreende polímeros, organofilossilicatos e um surfactante. Especificamente, o surfactante encontra-se aderido às partículas dos organofilossilicatos. Especificamente, o polímero de tal nanocompósito é uma poliolefina escolhida

do grupo que compreende as poliolefinas termoplásticas e seus co-polímeros poliésteres termoplásticos e termosets dentre outros possíveis. Os filossilicatos são trocadores de íons como as argilas como a montmorilonita, hectorita, micas, dentre outros possíveis. A presente invenção difere do referido documento pelo fato do surfactante encontrar-se aderido ao polímero.

[021] O documento US 7,163,972 relata composições, dentre elas, nanocompósitos que compreendem organofilossilicatos compreendendo, oligômeros. Especificamente, o oligômero de tal composição compreende peso molecular não maior que 20.000 e ponto de fusão entre 10 e 160°C sendo escolhidos do grupo que compreende ceras de polipropileno, ceras de polietilenos, ceras de polietileno glicol bem como a mistura dos mesmos. A presente invenção difere do referido documento pelo nanocompósito compreender um agente surfactante.

[022] O documento US 6,979,718 relata um processo de incorporação de argilas em poliolefinas que compreende uma etapa de tratar a argila com uma solução de hidrocarboneto de um catalisador Ziegler Natta e uma etapa de polimerização da olefina na presença da argila tratada e um catalisador organoalumínio. A presente invenção difere do referido documento por não compreender o uso de um catalisador e por compreender o uso de um agente surfactante.

[023] Portanto, não foi encontrado na literatura nenhum documento que antecipe ou sequer sugira as particularidades da presente invenção, estando garantida os requisitos de patenteabilidade do nanocompósito.

Sumário da Invenção

[024] É um objeto da presente invenção, proporcionar nanocompósitos que compreendem:

- a) pelo menos um polímero;
- b) pelo menos um agente tensoativo;
- c) pelo menos uma nanopartícula;
- d) água

[025] O polímero da presente invenção é um polímero escolhido do grupo que compreende os polímeros termoplásticos, termofixos, elastômeros, borrachas dentre outros possíveis bem como a misturas destes, apresenta diâmetro entre 0,1 e 1000 micrômetros, e deve estar entre 50 e 99,9% (p/p).

[026] Opcionalmente, o polímero da presente invenção pode ter sua área superficial aumentada previamente através de métodos já conhecidos no estado da técnica.

[027] O agente tensoativo da presente invenção deve estar entre 0,01 e 40% (p/p), é um agente que permite a interação entre o polímero e a nanopartícula e pode ser um agente tensoativo, um ionóforo, dentre outros possíveis, bem como a mistura dos mesmos. Especificamente, o agente complexante da presente invenção é um tensoativo.

[028] A nanopartícula da presente invenção deve apresentar carga quando em solução aquosa e deve apresentar diâmetros entre 1 e 100 nm e estar entre 0,1 e 50% (p/p)

[029] Especificamente, o nanocompósito da presente invenção apresenta maior dureza e, resistência à ruptura e maior resistência ao impacto.

[030] É também objeto da presente invenção o processo de preparo de nanocompósitos que compreende as etapas de:

Misturar em meio aquoso :

a) misturar em meio aquoso:

- i) pelo menos um tensoativo;
- ii) pelo menos uma nanopartícula;
- iii) pelo menos um polímero ;

b) seguido de etapas de:

- i) homogeneização;
- ii) secagem; e
- iii) fusão.

[031] As etapas descritas acima podem ser realizadas sem seguir ordem de adição dos componentes.

[032] O processo de preparo dos nanocompósitos da presente invenção pode ser realizado em qualquer faixa de pH.

[033] Opcionalmente, o processo de preparo dos nanocompósitos pode compreender uma etapa de oxidação, com agentes oxidantes, sejam eles substâncias químicas ou instrumentos mecânicos.

[034] Opcionalmente após a etapa da secagem, os nanocompósitos da presente invenção podem passar por uma etapa de processamento por fusão.

[035] Especificamente, os nanocompósitos da presente invenção apresentam usos diversos de acordo com o tipo de nanopartícula utilizados, podendo ser utilizados para servir de reforço, retardante de chama, plastificante, isolante, condutor, estabilizante, bactericida, acelerador de biodegradação, ou combinações destes onde a concentração de carga nanométrica pode estar entre 5 e 50% em massa.

[036] A tecnologia ora descrita, destoa do estado da técnica em diversos pontos, são alguns deles:

- Não necessita de modificação prévia das nanopartículas;
- Não necessita de solventes orgânicos para garantir sua eficiência;
- Não utiliza método de polimerização para obtenção do nanocompósito.
- O processo é realizado em meio aquoso

[037] As principais vantagens frente ao estado da técnica estão relacionadas ao custo do processo e ao fato de ser uma tecnologia limpa, não gerando resíduos.

[038] Esses e outros objetos da invenção serão melhores compreendidos e valorizados a partir da descrição detalhada a seguir.

Breve Descrição das Figuras

[039] A Figura 1 mostra o esquema ilustrativo da formação de nanocompósitos poliméricos através do método descrito nesta invenção: A. Tensoativo, B. Nanopartículas, C. Meio aquoso, D. Partículas de Polímero, E. Nanocompósito após a secagem da mistura, F. Nanocompósito após o processamento.

Descrição Detalhada da Invenção

[040] Os exemplos mostrados a seguir devem ser interpretados como algumas das formas preferidas de concretização da invenção dentre as várias possíveis e não devem ser utilizados para limitar o escopo da mesma.

[041] Os nanocompósitos da presente invenção são nanocompósitos de alta resistência à ruptura e podem ser unidos com outros plásticos e também utilizados na confecção de espumas.

Polímeros

[042] Os polímeros que podem ser utilizados na presente invenção são polímeros apolares e hidrofóbicos e podem ser isotáticos, sindiotáticos, atáticos, lineares, ramificados, homopolímeros ou copolímeros, cristalinos, semi-cristalinos, amorfos dentre outros possíveis e são polímeros escolhidos do grupo que compreende os polímeros termoplásticos, termofixos, elastômeros, borracha, resinas ou ainda a misturas destes.

[043] Os polímeros que podem ser utilizados na presente invenção incluem, mas não se limitam a poliolefinas, poliésteres, silicones, poliacrilonitrilas, poliestirenos, cloretos de polivinila, acetatos de polivinila, plásticos fluorados, resinas fenólicas, resinas de uréia, de melanina, epóxis, poliuretanos, plásticos de engenharia, poliamidas, poliacrilatos, policetonas, poliiimidas, polisulfonatos, policarbonatos, polianilinas, borracha natural, nitrílica, nitrílica carboxilada, de etileno-propileno, de estireno-butadieno, de cloropreno, de poliisopreno, de silicone, fluorada, nitrilica hidrogenada, de vinil-butadieno, de vinil-butadieno-estireno, borrachas termoplásticas, regeneradas, bromobutílicas, obtidas por secagem, coagulação, precipitação ou similares dentre outros. Os elastômeros e as borrachas podem ser de origem natural ou sintética, como por exemplo, borracha natural, nitrílica, nitrílica carboxilada, de etileno-propileno, de estireno-butadieno, de cloropreno, de poliisopreno, de silicone, fluorada, nitrilica hidrogenada, de vinil-butadieno, de vinil-butadieno-estireno, borrachas.

[044] O polímero utilizado na presente invenção deve preferencialmente apresentar tamanho de partícula inferior a 2 mm, preferencialmente entre 0,1 e

1000 micrometros, mais preferencialmente entre 10 e 1000 micrômetros, sendo diretamente sintetizados com este tamanho ou decorrente de um processo de aumento da área superficial como, por exemplo, moagem, criomoagem, micronização, cisalhamento, ou similares.

[045] O polímero utilizado na presente invenção deve estar em concentração entre 50 e 99,9 %, mas preferencialmente entre 99,5 e 85 % em massa.

[046] Opcionalmente, o polímero da presente invenção pode passar por um tratamento prévio com ácidos ou bases fortes ou fracos, intensa ou moderadamente, funcionalizado quimicamente passando a apresentar grupos terminais como OH e NH, anidridos, amônios, sulfônicos, fosfônicos, imidazólicos e possuir massa molar entre 1000 e 10000000.

[047] Também podem ser utilizados biopolímeros como por exemplo: amido, quitina, gelatina, celulose dentre outros possíveis bem como a mistura dos mesmos.

[048] Especificamente, a presente invenção utiliza um polímero que passou por um pré-tratamento, o polietileno de baixa densidade micronizado sendo utilizado a 95% (p/p).

Nanopartículas

[049] A nanopartícula da presente invenção é qualquer nanoestrutura hidrofílica que possua dimensões nanométricas entre 1 e 500 nm em um de seus eixos geométricos e são de origem natural ou sintética, neutras ou inertes, mas preferencialmente com algum tipo de carga superficial quando dispersas no meio aquoso. Podem ter qualquer forma incluindo, por exemplo: nanocristais, partículas esféricas (com razão de aspecto entre 0,9 e 1,2 μm , partículas lamelares, cilíndricas, além de formas irregulares). Podem ser amorfas, cristalinas, parcialmente cristalinas, policristalinas, entre outras. Além disso, podem ser homogêneas ou heterogêneas e fabricadas de essencialmente qualquer material ou materiais.

[050] As partículas nanométricas da presente invenção são entidades adsorvidas e incorporadas à matriz polimérica que podem servir de reforço,

retardante de chama, plastificante, isolante, condutor, estabilizante, bactericida, acelerador de biodegradação, ou combinações destes. São dispersas no meio reacional através de um agitador tipo turrax ou similar de grande cisalhamento e conferem aos polímeros propriedades diferenciadas das dos polímeros convencionais.

[051] As nanopartículas da presente invenção são partículas escolhidas do grupo que compreende: partículas de sílica, nanopartículas metálicas, fibras, fitas ou tubos de carbono nano e micrométricos, micro ou nano fibras de celulose, negro de fumo, micro e nano esferas de vidro, caulins, hidróxidos duplos lamelares, carbonatos, talco, sulfato de bário, queratina, lignina, ou ainda suas combinações, mas preferencialmente silicatos lamelares (filossilicatos), susceptíveis de intumescimento. Estes silicatos são as argilas dos grupos das esmectitas, hectorita, mica, vermiculita, saponita, preferivelmente montmorilonita.

[052] As nanopartículas da presente invenção podem estar em concentração entre 0,1 e 50 % (p/p).

[053] Especificamente, a nanopartícula utilizada na presente invenção, a montmorilonita sódica, tem propriedades de gelatificação e é utilizada a 2%(p/p).

Agentes Tensoativos

[054] O termo “tensoativo” ou tensoativo define um agente capaz de reduzir a tensão superficial do meio em que se encontra disperso. Estas substâncias são geralmente constituídas por moléculas grandes contendo partes apolar, hidrofóbica ou cauda e parte polar, hidrofílica ou cabeça. São classificadas de acordo com o grupamento hidrofílico como catiônicos quando são agentes tensoativos que possuem um ou mais grupamentos funcionais que, ao se ionizar em solução aquosa, fornece íons orgânicos carregados positivamente e aniônicos quando são agentes tensoativos que possuem um ou mais grupamentos funcionais e ao se ionizar em solução aquosa, fornece íons orgânicos carregados negativamente e que são responsáveis pela tenso atividade e anfóteros quando são agentes tensoativos que contem em sua

estrutura tanto o radical ácido como o básico. Algumas características importantes dos tensoativos são: a concentração máxima da espécie molecularmente dispersa; a diminuição da tensão superficial e interfacial de soluções bastante diluídas, devido à adsorção e orientação das moléculas nas superfícies e interfaces e a solubilização de substâncias insolúveis (hidrofóbicas) em água através de adsorção e micelização. Em geral, quanto maior o comprimento da “cauda” hidrofóbica do tensoativo iônico, maior a quantidade adsorvida e menor é a concentração de equilíbrio na qual a adsorção atinge a saturação. Este último efeito é paralelo ao decréscimo da c.m.c. que é coincidente em muitos sistemas com a concentração na qual a saturação do adsorvente ocorre. Um anel benzênico contribui para a adsorção tanto quanto um segmento de cadeia carbônica de aproximadamente 3 a 3,5 grupos CH_2 , que é a mesma contribuição observada na formação de micelas.

[055] A adsorção de tensoativos utilizados para conferir carga aos polímeros apolares também pode ser utilizada em partículas inertes ou neutras.

[056] O agente tensoativo útil na presente invenção é escolhido do grupo que compreende os tensoativos aniônicos, tensoativos não-iônicos, tensoativos catiônicos e tensoativos anfotéricos/zwitterionicos.

[057] Os tensoativos aniônicos que podem ser utilizados na presente invenção incluem, mas não se limitam a sais de metais alcalinos, alcalino-terrosos, sais de amônio de alquil sulfatos, alquil sulfatos etoxilados, alquil sulfonatos; alquilaril sulfonatos, alquil sulfosuccinato, alquil éter sulfosuccinato, alquil sulfosuccinamato, alquil amidosulfosuccinado, alquil carboxilato, alquil succinato, alquil carboxilatos, alquil éter carboxilatos, lauriléter sulfato de sódio, lauril sulfato de sódio, laurilbenzeno sulfato de sódio, lauril sulfonato de sódio, laurilbenzeno sulfonato de sódio, lauril éter sulfato de amônio, lauril éter sulfato de trietanolamina, lauril éter sulfossuccinato de sódio, lauril sarcosinato de sódio, lauril sulfato de amônia, lauril sulfato de trietanolamina, lauril sulfato em pó, lauril sulfossuccinato de sódio, lauril sulfato perolado, dodecanato de sódio, Bis-(2-etilexil)-sulfossuccinato de sódio, cloreto de tetradeciltrimetil amônio, cloreto de dodecil amônio, ou mistura destes dentre outros possíveis.

[058] Os tensoativos não-iônicos que podem ser utilizados na presente invenção incluem, mas não se limitam a, álcool etoxilados com grupos lineares de álcoois de origem natural com 12 a 18 átomos de carbono e, em média, de 2 a 8 EO por mol de álcool.

[059] Os tensoativos anfotéricos/zwitteriônicos que podem ser utilizados na presente invenção incluem, mas não se limitam aos derivados de aminas secundárias e terciárias, derivados de aminas heterocíclicas secundárias e terciárias, derivados de amônio quaternário, fosfônio quaternário ou compostos terciários de sulfônio, compostos anfocarboxilados, alquil-betaínas, amidoalquilbetaínas, amidoalquil sultaínas, anfosfatos, fosfobetaínas dentre outros.

[060] Os tensoativos catiônicos que podem ser utilizados na presente invenção incluem, mas não se limitam ao grupo que consiste de sais de amônio quaternário monoalquil trimetil, sais de amônio quaternário dialquil dimetil, sais de amônio quaternário hidrocarbíl éster, sais imidazolínicos, sais pirimidínicos, sais de benzoimidazólicos e misturas dos mesmos.

[061] O agente tensoativo da presente invenção está presente em uma faixa que compreende 0,01 a 30% p/p.

[062] Especificamente, os agentes tensoativos da presente invenção são tensoativos aniônicos, o dodecil sulfato de sódio utilizado a 4% (p/p) e um tensoativo não-iônico, o nonilfenol etoxilado com 100 unidades de óxido de eteno a 3% (p/p).

Processo de Preparo dos Compósitos

[063] O processo de preparo dos compósitos da presente invenção compreende as etapas de:

a) misturar em meio aquoso:

- iv) pelo menos um tensoativo;
- v) pelo menos uma nanopartícula;
- vi) pelo menos um polímero ;

b) seguido de etapas de:

- iv) homogeneização;

- v) secagem; e
- vi) fusão.

[064] A temperatura adequada do processo da presente invenção é uma temperatura compreendida entre 25 e 120 °C. Especificamente, a temperatura de preparo dos nanocompósitos da presente invenção é a temperatura ambiente, 25 °C.

[065] A etapa de secagem/remoção de água pode ser feita sob aquecimento, vácuo, centrifugação, prensagem, filtração, spray drying, ou processos similares já descritos no estado da técnica que eliminem a água rápida ou lentamente.

[066] Opcionalmente, o processo de preparo dos nanocompósitos compreende uma etapa posterior de prensagem ou molde por qualquer processo conhecido, como injeção, extrusão, co-extrusão, termoformagem, rotomoldagem, extrusão por sopro, co-injeção, entre outros possíveis.

[067] Opcionalmente, o processo de preparo dos nanocompósitos pode compreender uma etapa de oxidação, com agentes oxidantes, sejam eles substâncias químicas ou instrumentos mecânicos.

Exemplo 1. Preparação de Nanocompósitos

Exemplo 1.1. Materiais e equipamentos

[068] Dodecil sulfato de sódio (SDS - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$); água destilada; polietileno de baixa densidade micronizado (que passou por peneira com abertura de 500 μm); montmorilonita sódica; agitador mecânico; estufa de secagem; injetora.

Exemplo 1.2. Nanocompósito- tensoativo:polímero:água 1:27:40

[069] O tensoativo, polímero e água (chamados aqui por **A**) foram misturados na proporção de 1:27:40 em massa. Após a mistura mecânica foram adicionados em **A** argila e água (chamados aqui por **B**) em uma proporção de 2:30 em massa. A mistura de **A** com **B** passou por agitação mecânica, secagem e processamento.

[070] A caracterização das propriedades mecânicas do nanocompósito obtido mostrou um aumento no módulo de elasticidade passando de 74 ± 7

MPa no polímero puro, para 105 ± 3 MPa no nanocompósito. A tensão na ruptura passou de $8,6 \pm 0,2$ MPa no polímero, para $9,5 \pm 0,2$ MPa no nanocompósito. O alongamento na ruptura passou de 109 ± 6 % no polímero, para 72 ± 2 % no nanocompósito.

Exemplo 1.3. Nanocompósito- tensoativo:polímero:água 1:25:40

[071] O tensoativo, polímero e água (A) foi preparado na proporção de 1:25:40 em massa. Após mistura mecânica foram adicionados ao sistema A argila e água em uma proporção de 4:30 em massa (B). A mistura de A com B passou por agitação mecânica, secagem e processamento .

[072] A caracterização das propriedades mecânicas do nanocompósito obtido mostrou um aumento no módulo de elasticidade passando de 74 ± 7 MPa no polímero puro, para 122 ± 4 MPa no nanocompósito. A tensão na ruptura passou de $8,6 \pm 0,2$ MPa no polímero, para $10 \pm 0,1$ MPa no nanocompósito. O alongamento na ruptura passou de 109 ± 6 % no polímero, para 56 ± 4 % no nanocompósito.

Exemplo 1.4. Nanocompósito- tensoativo:polímero:água 1:26:40

[073] O tensoativo, polímero e água (A) foi preparado na proporção de 1:26:40 em massa. Após mistura mecânica foram adicionados ao sistema A argila e água em uma proporção de 3:30 em massa (B). A mistura de A com B passou por agitação mecânica, secagem e processamento.

[074] A caracterização das propriedades mecânicas do nanocompósito obtido mostrou um aumento no módulo de elasticidade passando de 74 ± 7 MPa no polímero puro, para 90 ± 3 MPa no nanocompósito. A tensão na ruptura passou de $8,6 \pm 0,2$ MPa no polímero, para $9,4 \pm 0,3$ MPa no nanocompósito. O alongamento na ruptura passou de 109 ± 6 % no polímero, para 90 ± 5 % no nanocompósito.

Exemplo 1.5. Nanocompósito- tensoativo:polímero:água 1:26:39

[075] O tensoativo, polímero e água (A) foi preparado na proporção de 2:26:39 em massa. Após mistura mecânica foram adicionados ao sistema A argila e água em uma proporção de 3:30 em massa (B). A mistura de A com B passou por agitação mecânica, secagem e processamento.

[076] A caracterização das propriedades mecânicas do nanocompósito obtido mostrou um aumento no módulo de elasticidade passando de 74 ± 7 MPa no polímero puro, para 92 ± 5 MPa no nanocompósito. A tensão na ruptura passou de $8,6 \pm 0,2$ MPa no polímero, para $9,4 \pm 0,3$ MPa no nanocompósito. O alongamento na ruptura passou de 109 ± 6 % no polímero, para 91 ± 4 % no nanocompósito.

Exemplo 1.6. Nanocompósito- tensoativo:polímero:água 3:27:37

[077] O tensoativo, polímero e água (**A**) foi preparado na proporção de 3:27:37 em massa. Após mistura mecânica foram adicionados ao sistema **A** argila e água em uma proporção de 3:30 em massa (**B**). A mistura de **A** com **B** passou por agitação mecânica, secagem e processamento.

[078] A caracterização das propriedades mecânicas do nanocompósito obtido mostrou um aumento no módulo de elasticidade passando de 74 ± 7 MPa no polímero puro, para 91 ± 3 MPa no nanocompósito. A tensão na ruptura passou de $8,6 \pm 0,2$ MPa no polímero, para $9,5 \pm 0,2$ MPa no nanocompósito. O alongamento na ruptura passou de 109 ± 6 % no polímero, para 92 ± 6 % no nanocompósito.

Exemplo 1.7. Nanocompósito- tensoativo:polímero:água 4:26:37

[079] O tensoativo, polímero e água (**A**) foi preparado na proporção de 4:26:37 em massa. Após mistura mecânica foram adicionados ao sistema **A** argila e água em uma proporção de 3:30 em massa (**B**). A mistura de **A** com **B** passou por agitação mecânica, secagem e processamento.

[080] A caracterização das propriedades mecânicas apresentou um aumento no módulo de elasticidade passando de 74 ± 7 MPa no polímero puro, para 95 ± 3 MPa no nanocompósito. A tensão na ruptura passou de $8,6 \pm 0,2$ MPa no polímero, para $9,2 \pm 0,1$ MPa no nanocompósito. O alongamento na ruptura passou de 109 ± 6 % no polímero, para 90 ± 5 % no nanocompósito.

Exemplo 1.8. Nanocompósito compreendendo nonilfenol etoxilado e óxido de eteno

Exemplo 1.8.1. Materiais Utilizados

[081] Nonilfenol etoxilado com 100 unidades de óxido de eteno; água destilada; polietileno de baixa densidade micronizado (que passou por peneira com abertura de 500 μm); montmorilonita sódica; agitador mecânico; estufa de secagem; injetora.

Exemplo 1.8.2. Nanocompósito- tensoativo:polímero:água 3:30:37

[082] O tensoativo, polímero e água (**A**) foi preparado na proporção de 3:30:37 em massa. Após mistura mecânica foram adicionados ao sistema **A** argila e água em uma proporção de 2:28 em massa (**B**). A mistura de **A** com **B** passou por agitação mecânica, secagem e processamento.

[083] A caracterização das propriedades mecânicas do nanocompósito obtido apresentou um aumento no módulo de elasticidade passando de 74 ± 7 MPa no polímero puro, para 80 ± 7 MPa no nanocompósito. A tensão na ruptura passou de $8,6 \pm 0,2$ MPa no polímero, para $9,0 \pm 1$ MPa no nanocompósito. O alongamento na ruptura passou de 109 ± 6 % no polímero, para 100 ± 5 % no nanocompósito.

[084] Os versados na arte valorizarão o produto e o processo da presente invenção como excelente alternativa aos congêneres existentes. Os exemplos descritos na presente invenção não devem ser compreendidos como limitantes do espírito e escopo da presente invenção, definido nas reivindicações anexas.

Reivindicações

1. Processo de preparo de nanocompósitos **caracterizado** por compreender as etapas de:

a) misturar em meio aquoso:

- i) pelo menos um tensoativo;
- ii) pelo menos uma nanopartícula hidrofílica com carga superficial quando dispersas no meio aquoso;
- iii) pelo menos um polímero, sendo o polímero pré-tratado com ácidos ou bases fortes ou fracos, intensa ou moderadamente, funcionalizado quimicamente passando a apresentar grupos terminais como OH e NH, anidridos, amônios, sulfônicos, fosfônicos, imidazólicos;

b) seguido de etapas de:

- i) homogeneização;
- ii) secagem; e
- iii) fusão.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo tensoativo ser selecionado dentre tensoativos aniônicos, tensoativos não-iônicos, tensoativos catiônicos e tensoativos anfotéricos/zwitterionicos, ou mistura destes, preferencialmente tensoativos aniônicos e tensoativos não-iônicos.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo tensoativo apresentar concentração entre 0,01 e 30% (p/p).

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pelo tensoativo aniônico ser dodecil sulfato de sódio a 4% (p/p) e o tensoativo não-iônico ser nonilfenol etoxilado com 100 unidades de óxido de eteno a 3% (p/p).

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por opcionalmente compreender o uso de um ionóforo.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela nanopartícula apresentar uma carga positiva ou negativa, quando dispersas em meio aquoso.
7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela nanopartícula ser selecionada dentre nanopartículas de sílica, nanopartículas metálicas, prata coloidal, fibras, fitas ou tubos de carbono nano e micrométricos, micro ou nano fibras de celulose, sulfato de bário, negro de fumo, micro e nano esferas de vidro, caulins, hidróxidos duplos lamelares, carbonatos, talco, sulfato de bário, borracha moída, zeólitas, fulerenos, nanofios ou ainda suas combinações, mas preferencialmente silicatos lamelares (filossilicatos), susceptíveis de intumescimento, selecionados dentre as argilas dos grupos das esmectitas, hectorita, mica, vermiculita, saponita, preferencialmente montmorilonita.
8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela nanopartícula ser montmorilonita sódica.
9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela nanopartícula apresentar razão de aspecto entre 0,1 e 100 nm.
10. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pela nanopartícula apresentar diâmetro de 150 nm.
11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela nanopartícula estar entre 0,1 e 50% (p/p).
12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pela nanopartícula ser utilizada entre 0,5 e 10% (p/p).
13. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo polímero possuir massa molar entre 1000 e 10000000.
14. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo polímero ser selecionado dentre polímeros apolares, hidrofóbicos, isotáticos, sindiotáticos, atáticos, lineares, ramificados, homopolímeros, copolímeros, cristalinos, semi-cristalinos, amorfos, termoplásticos, termofixos, elastômeros, borracha bem como a combinações dos mesmos.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato do polímero ser o polietileno de baixa densidade.
16. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato do polímero apresentar diâmetro entre 0,1 e 1000 micrômetros.
17. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo polímero apresentar diâmetro de 500 micrômetros.
18. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo polímero apresentar concentração entre 50 e 99,9% (p/p).
19. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo polímero apresentar concentração 95% (p/p)
20. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por compreender uma etapa prévia de aumento da área superficial.
21. Processo, de acordo com a reivindicação 1, onde a etapa de secagem poder ser feita sob aquecimento, vácuo, centrifugação, prensagem, filtração, spray drying, ou processos similares que eliminem a água rápida ou lentamente.
22. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por adicionalmente compreender uma etapa posterior de processamento selecionadas do grupo que compreende: prensagem ou moldagem; injeção, extrusão, co-extrusão, termoformagem, rotomoldagem, extrusão por sopro, co-injeção, bem como a combinações dos mesmos.
23. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por adicionalmente compreender uma etapa de oxidação.
24. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por onde o pH do meio aquoso pode ser alterado pela adição de sais, óxidos, hidróxidos ou outros aditivos para este fim.
25. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato do processo de adsorção e mistura ser realizado sob resfriamento e/ou aquecimento em temperaturas entre 0 e 80°C.

26. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por as nanopartículas serem pré-dispersas no meio reacional através de um homogeneizador ultrasônico.
27. Processo, de acordo com a reivindicação 1, onde o produto obtido por esta metodologia pode ser utilizado como “Masterbatch”, onde a concentração de carga nanométrica pode estar entre 5 e 50% em massa.
28. Processo, de acordo com a reivindicação 1, feito em processo contínuo ou em batelada.
29. Nanocompósito, **caracterizado** por ser obtido de acordo com processo conforme definido nas reivindicações de 1 a 31, e compreender a) pelo menos um polímero; b) pelo menos um agente tensoativo; c) pelo menos uma nanopartícula; e d) água.
30. Uso do nanocompósito, obtido conforme definido nas reivindicações de 1 a 29 compreendendo pelo menos um polímero, pelo menos um tensoativo e pelo menos uma nanopartícula **caracterizado** por ser utilizado como reforço, retardante de chama, plastificante, isolante, condutor, estabilizante, bactericida, acelerador de biodegradação, confecção de espumas ou combinações destes em concentrações variando de 5 a 50% em massa.
31. Uso do nanocompósito de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** por ser utilizado como reforço, retardante de chama, plastificante, isolante, condutor, estabilizante, bactericida, acelerador de biodegradação, confecção de espumas ou combinações destes em concentrações variando de 5 a 50% em massa.

Figuras

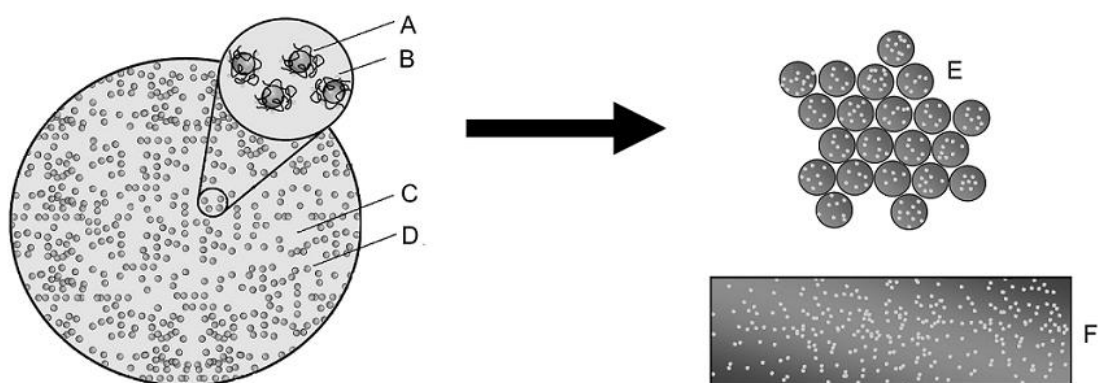


Figura 1