



**Assinado
Digitalmente**

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

CARTA PATENTE Nº PI 0705815-2

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

(21) Número do Depósito: PI 0705815-2

(22) Data do Depósito: 25/10/2007

(43) Data da Publicação do Pedido: 17/11/2009

(51) Classificação Internacional: C08F 2/44; B82B 3/00; C08F 10/00; C08J 5/00

(52) Classificação CPC: C08F 2/44; B82B 3/00; C08F 10/00; C08J 5/005

(54) Título: PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE CARGA MINERAL PARA OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

(73) Titular: BRASKEM S.A, Sociedade Brasileira. CGC/CPF: 42150391000170. Endereço: Rua Eteno, nº 1561, Complexo Petroquímico, Camaçari, BA, BRASIL(BR), 42810-000

(72) Inventor: SUSANA ALCIRA LIBERMAN; DIHOGENES ADRIANO POZZER; FÁBIO FERNANDES MOTA; OLAVO MARTINS JUNIOR; MANOEL LISBOA DA SILVA NETO

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 20/03/2018, observadas as condições legais

Expedida em: 20/03/2018

Assinado digitalmente por:
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patente

15 de Novembro
REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
de 1889

“PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO NA PRESENÇA DE NANOPARTÍCULAS DE CARGA MINERAL PARA OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS”

CAMPO TÉCNICO

[1] A presente invenção refere-se a um processo de preparação de nanocompósitos poliméricos de alto desempenho via polimerização *in situ* em um processo contínuo ou em batelada. Mais especificamente, neste processo, a carga inorgânica é previamente intumescida com um agente de intumescimento consistindo em um hidrocarboneto saturado ou insaturado ou um composto orgânico vinílico ou polar, no estado líquido ou próximo ao ponto crítico ou no estado supercrítico, em um reator agitado de fluxo contínuo ou em batelada, antes de ser introduzida em um reator de polimerização. Durante a dosagem da carga intumescida do reator agitado para o reator de polimerização ocorre uma despressurização da mistura com vaporização súbita do agente de intumescimento e a obtenção de estruturas nanométricas das cargas inorgânicas no reator de polimerização. Através deste processo, nanopartículas de carga mineral são incorporadas e distribuídas homogeneamente em toda a matriz polimérica durante a etapa de polimerização, permitindo a obtenção de um nanocompósito polimérico de alto desempenho.

DESCRIÇÃO DO ESTADO DA TÉCNICA

[2] Os nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos formados por uma matriz polimérica e um material inorgânico que apresenta pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. Nesta escala, este material inorgânico influencia fortemente as propriedades macroscópicas apresentadas pelo polímero, mesmo quando presente em baixíssimas quantidades. Entre as propriedades macroscópicas que podem ser citadas tem-se a temperatura de deflexão térmica, resistência à chama, propriedades mecânicas, propriedades de barreiras, coeficiente de expansão, condutividade

térmica e elétrica, entre outras. Em função das vantagens observadas nos nanocompósitos poliméricos em comparação aos compósitos convencionais, sua preparação apresenta um alto interesse tecnológico.

[3] Cabe ressaltar que, nos nanocompósitos poliméricos, as propriedades mecânicas, além de dependerem da distribuição homogênea da carga na matriz polimérica, são dependentes das forças de ligação interfacial entre o material inorgânico e a matriz polimérica e, principalmente, da área da ligação interfacial da carga, determinada pela razão de aspecto (largura/espessura). Neste aspecto, os filossilicatos e outras cargas minerais esféricas e/ou lamelares, tais como o grafite expandido, nanocarbonato de cálcio, óxidos metálicos nanométricos, etc., se destacam nesta área por possuírem dimensões na ordem nanométrica, melhorando as propriedades mecânicas para níveis da ordem de 0,1 a 10 % em peso de carga.

[4] No entanto, especialmente no caso de poliolefinas e outros polímeros, a simples mistura física de um polímero com o filossilicato ou com outras cargas minerais esféricas e/ou lamelares em seu estado natural não leva à formação de um material de alto desempenho devido à incompatibilidade dos polímeros com as cargas minerais, resultando em aglomerados, e não em uma fina dispersão, de partículas nanométricas na matriz polimérica. Assim, diversas técnicas têm sido utilizadas para a preparação de nanocompósitos especialmente na área das poliolefinas, tais como mistura por fusão, polimerização *in situ* e mistura em meios líquidos, com objetivo de promover a dispersão ou esfoliação das cargas minerais esféricas e/ou lamelares respectivamente, tais como os filossilicatos, grafite expandido, entre outros, em uma matriz polimérica. Entretanto, do ponto de vista industrial, somente as duas primeiras técnicas apresentam viabilidade econômica, de processo e ambiental, apesar dos excelentes resultados citados na literatura relacionados à mistura em meios líquidos.

[5] A preparação de nanocompósitos, baseados em nanocargas

minerais, através da técnica de mistura por fusão é uma das técnicas mais utilizadas para a obtenção de materiais de alto desempenho. No entanto, muitos dos materiais descritos na literatura apresentam uma morfologia com material agregado. Assim, uma total dispersão ou esfoliação de uma nanocarga mineral ainda não foi obtida, portanto, o real potencial das cargas minerais ainda não foi descrito para baixas concentrações.

[6] Nos últimos anos, tem crescido o interesse nos nanocompósitos poliméricos preparados via polimerização *in situ*, especialmente no caso das poliolefinas. Isso devido ao fato de que, em comparação com as técnicas tradicionais de obtenção de nanocompósitos poliméricos citadas anteriormente, a polimerização *in situ* apresenta a vantagem da excelente dispersão das cargas minerais esféricas e/ou lamelares na matriz polimérica. No caso das cargas minerais lamelares, o material polimérico é gerado nos espaçamentos interlamelares das cargas, evitando assim problemas relacionados com a compatibilidade entre materiais. Entretanto, esta técnica requer a presença de catalisadores ou iniciadores da reação de polimerização no espaçamento interlamelar da carga mineral e, para isso, é necessária uma etapa adicional na preparação de nanocompósitos, a qual permita uma ligação química ou adsorção do catalisador na carga mineral. Por exemplo, o documento US6.649.713 descreve um processo de preparação de poliolefinas via polimerização *in situ* que utiliza um complexo catalítico localizado no espaçamento interlamelar de um filossilicato organofílico, o qual está constituído por um catalisador metalocênico suportado em partículas nanométricas de TiO_2 ou sílica incorporadas ao espaçamento interlamelar através de um processo sol-gel.

[7] Por sua vez, o trabalho descrito por Sang-Young A. Shing e cols. (*Polymer Preprints*, 47-1 (2006) 32), demonstra a capacidade do ingresso de monômeros com grupos vinílicos no espaçamento interlamelar de filossilicatos para a sua ligação química (covalente) com a superfície da

lamela do filossilicato e, ainda, a capacidade da intercalação de catalisadores do tipo Cp_2ZrCl_2 suportados no filossilicato, ativado por metilaluminoxano (MAO), para a preparação de nanocompósitos poliméricos reforçados com carga lamelares em escala nanométrica através da polimerização em fase gás ou *slurry* utilizando-se eteno como monômero.

[8] Do ponto de vista industrial, a obtenção de nanocompósitos através dos processos citados anteriormente em larga escala é ainda inviável comercialmente devido aos diversos processos químicos que devem ser utilizados para a modificação física e química da carga mineral. No entanto, esse estudo visualizou a capacidade da introdução de pequenas moléculas orgânicas, tais como monômeros, solventes, entre outros, no interior do espaçamento interlamelar de filossilicatos.

[9] A viabilidade da introdução de hidrocarbonetos insaturados no espaço interlamelar de cargas lamelares, além dos descritos para os filossilicatos, pode ser observado no trabalho descrito por Chaganti S. Reddy e col. (*J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.* 43 (2006) 1365), os quais relatam a polimerização de propeno, em fase gás, no interior do espaçamento interlamelar de caolin, usando catalisadores metallocênicos do tipo zirconocenos suportados em sílica para a obtenção de nanocompósitos de polipropileno.

[10] Alguns pesquisadores relatam o uso de CO_2 supercrítico para esfoliação de filossilicatos, por exemplo, o trabalho reportado por M. Kannan e colaboradores (*Polymer*, 47 (2006) 7485), para o tratamento de diversos filossilicatos naturais, hidrofílicos e organofílicos. A técnica utilizada pelos pesquisadores baseia-se na capacidade do CO_2 em estado supercrítico de interagir físico-quimicamente com as cargas minerais esféricas e/ou lamelares, diminuindo assim as barreiras entálpicas e entrópicas, facilitando a esfoliação da carga mineral lamelar. Neste trabalho os resultados indicaram que os filossilicatos podem ser esfoliados com CO_2 supercrítico e que o

alcance dessa esfoliação depende da polaridade do filossilicato e, no caso de filossilicatos organofílicos, da afinidade do modificador orgânico, tal como o sal de amônio quaternário, com o CO₂ no estado supercrítico. Após a esfoliação, uma etapa posterior de mistura mecânica é relatada para a obtenção do filossilicato esfoliado.

[11] O documento US 2002/6.469.073 B1 descreve um método de esfoliação ou delaminação de filossilicatos lamelares pelo contato dos mesmos com CO₂ em estado supercrítico (CO₂ a 80°C e 1700 psig) por 5 horas seguido de uma forte despressurização. Posteriormente, as lamelas de filossilicatos, em escala nanométrica, foram misturadas com polipropileno em um misturador mecânico para a obtenção de um material polimérico reforçado. Apesar da obtenção de um nanocompósito, o procedimento descrito requer novamente a utilização de duas etapas, as quais levam ao aumento de custo do produto obtido. Especificamente, em uma mistura mecânica tem-se a necessidade de submeter o material polimérico a altas temperaturas e altas taxas de cisalhamento para a obtenção de um compósito que apresente o filossilicato lamelar esfoliado, pré-tratado, distribuído homogeneamente em toda a matriz polimérica, objetivo nem sempre atingido devido à alta viscosidade no estado fundido dos materiais poliméricos.

[12] Por sua vez, o documento US 2004/6.753.360 B2 descreve um método de preparação de nanocompósitos onde o fluido supercrítico, especificamente, CO₂ supercrítico, é injetado em uma extrusora após a mistura do polímero com o filossilicato, sendo o tempo de residência na extrusora, no exemplo citado, de 1 a 5 minutos e ocorrendo a despressurização quando a massa polimérica fundida emerge da extrusora, de uma condição a 1700 psig e 200°C para condições de pressão atmosférica e temperatura ambiente. Neste trabalho, os autores postulam que o fluido supercrítico apresenta a capacidade de intumescimento da matriz polimérica no estado fundido e, portanto, que existe uma diminuição da viscosidade do

fundido, o que permitiria que os filossilicatos lamelares fossem intercalados na matriz polimérica e, posteriormente, esfoliados durante a despressurização do sistema na saída do material da extrusora. No entanto, neste trabalho os autores não demonstram ter atingido uma parcial ou completa esfoliação da carga mineral lamelar nem a preparação de um material de alto desempenho. Ademais, um processamento com esses altos tempos de residência na extrusora pode levar a perda acentuada de propriedades mecânicas pela degradação das cadeias poliméricas.

[13] Por outro lado, as patentes US 2005/6.927.250B2 e US 2006/7.105.108B2 descrevem um método para expandir grafite lamelar utilizando fluidos, especificamente CO₂ ou água no estado supercrítico, para a posterior preparação de nanocompósitos de grafite pela mistura mecânica desse grafite com um material polimérico.

[14] Os trabalhos enumerados ainda não apresentam uma solução viável e econômica para a obtenção de nanocompósitos poliméricos, para serem produzidos em larga escala. Ainda, na polimerização *in situ*, que representa a metodologia de maior interesse do ponto de vista industrial, o CO₂ e a água no estado supercrítico não poderiam ser utilizados para alguns polímeros, especificamente as poliolefinas e outros, já que o mesmo constitui um veneno para os sistemas catalíticos comumente utilizados. Mesmo para aqueles sistemas de polimerização onde não houvesse esse impedimento, o uso de CO₂ representaria uma matéria prima adicional aumentando custos ao processo. Assim, o uso dos próprios monômeros ou compostos inertes que participam da reação de polimerização, para a esfoliação de filossilicatos ou dispersão de nanopartículas esféricas, constitui uma alternativa atrativa e de alto interesse industrial para produzir nanocompósitos poliméricos.

OBJETIVOS DA INVENÇÃO

[15] O objetivo da presente invenção consiste no provimento de um processo de preparação de nanocompósitos poliméricos através da

polimerização *in situ* em um processo contínuo ou em batelada, onde uma carga mineral lamelar ou esférica seja diretamente introduzida no reator de polimerização após atingir escala nanométrica com auxílio de um agente de intumescimento, consistindo em um hidrocarboneto saturado ou insaturado ou um composto orgânico vinílico ou polar, no estado líquido ou próximo ao ponto crítico ou no estado supercrítico, em que o dito agente de intumescimento é o próprio monômero utilizado na reação de polimerização ou um composto inerte que participa do meio reacional, deste modo dispensando a etapa de separação do agente de intumescimento utilizado antes da reação de polimerização.

[16] Constitui outro objetivo da presente invenção a obtenção de um nanocompósito onde as cargas esféricas e/ou lamelares dispersas ou esfoliadas sejam distribuídas homogeneamente em toda a matriz polimérica durante a etapa de polimerização, permitindo a obtenção de um nanocompósito polimérico com melhores propriedades mecânicas e de barreira, maior resistência química e térmica e, ainda, no caso de ser uma carga lamelar condutora, a obtenção de um nanocompósito polimérico condutor, térmico e elétrico.

[17] Constitui outro objetivo o provimento de um processo de alto interesse tecnológico, ou seja, de baixo custo, simples e de elevada produtividade sem necessidade de desenvolvimento de novos processos produtivos nas indústrias petroquímicas. Dessa forma a presente invenção fornece uma metodologia simples para produzir nanocompósitos poliméricos.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

[18] A presente invenção refere-se a um processo de produção de nanocompósitos poliméricos que consiste na polimerização *in situ*, em processo contínuo ou em batelada, de monômeros na presença de uma carga mineral lamelar ou esférica, que foi introduzida diretamente no reator de polimerização após tratamento com o próprio monômero ou com um

composto inerte que participa do meio reacional, no estado líquido ou próximo ao ponto crítico ou no estado supercrítico, para promover a esfoliação ou dispersão da mesma. As cargas minerais esféricas ou lamelares podem ser do tipo filossilicatos naturais ou sintéticos, micas, caolinitas, grafite, nanocarbonato de cálcio, óxidos nanométricos, entre outras.

[19] Nesta invenção, a carga mineral é colocada em contato com um hidrocarboneto saturado ou insaturado ou um composto orgânico vinílico ou polar, no estado líquido ou próximo ao ponto crítico ou no estado supercrítico, que atuará como agente de intumescimento. Posteriormente, o sistema é submetido à mudança de fase isoentálpica (estado supercrítico) ou endoentálpica (estado de equilíbrio ou supercrítico) do agente de intumescimento, através da alteração das condições de pressão e/ou temperatura para esfoliação ou dispersão da carga mineral a nível nanométrico, e assim realizar a polimerização *in situ*, em processo contínuo ou em batelada, do monômero na presença do mineral, para obtenção de um nanocompósito polimérico. O dito agente de intumescimento é o próprio monômero utilizado na reação de polimerização ou um composto inerte que participa do meio reacional, deste modo dispensando a etapa de separação do agente de intumescimento utilizado antes da reação de polimerização.

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[20] As vantagens e características da presente invenção ficarão mais evidentes através da descrição de concretizações preferidas, dadas a título de exemplo e não de limitação, e das figuras que a elas se referem, nas quais:

[21] A figura 1 mostra, através de microscopia eletrônica de transmissão, a esfoliação das lamelas do filossilicato organofílico na matriz termoplástica obtida pelo processo de acordo com a presente invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[22] A presente invenção consiste em um processo para a

preparação de nanocompósitos poliméricos através de polimerização *in situ* em um processo contínuo ou em batelada de monômeros na presença de cargas minerais esféricas e/ou lamelares esfoliadas, que apresentem pelos menos uma de suas dimensões na ordem dos nanômetros.

[23] Especificamente, nesta invenção a carga mineral esférica ou lamelar é misturada em um reator agitado com um agente de intumescimento consistindo em um hidrocarboneto saturado ou insaturado ou por um composto orgânico vinílico ou polar, no estado líquido ou próximo ao ponto crítico ou no estado supercrítico, sendo o agente de intumescimento posteriormente submetido à mudança de fase endoentálpica ou isoentálpica, para a obtenção de uma carga a nível nanométrico totalmente dispersa no meio reacional, seguida da polimerização *in situ* do monômero. O dito agente de intumescimento é o próprio monômero utilizado na reação de polimerização ou um composto inerte que participa do meio reacional, deste modo dispensando a etapa de separação do agente de intumescimento utilizado antes da reação de polimerização. A mudança de fase endoentálpica ou isoentálpica ocorre idealmente quando da transferência da mistura contendo a carga mineral e o agente de intumescimento no estado líquido ou próximo ao ponto crítico ou no estado supercrítico para o reator de polimerização, o qual apresenta condições de pressão e/ou temperatura que permitem a dita mudança de fase e conseqüente expansão do agente de intumescimento por vaporização súbita.

[24] Mais preferencialmente, o processo de polimerização *in situ* em processo contínuo ou em batelada para o preparo de nanocompósitos da presente invenção compreende as etapas de:

1. Submeter a carga mineral esférica ou lamelar a um tratamento térmico, na faixa de temperatura de 60 a 120°C, preferencialmente na faixa entre 80 e 100°C, por um tempo variando entre 2 e 12 horas, preferencialmente de 4 a 8 horas, utilizando-se um sistema de secagem

dinâmico que pode ser um leito fluidizado ou um vaso agitado aquecido com fluxo de gás inerte ou sistemas similares que proporcionem uma secagem eficiente da carga. Alternativamente, após a etapa de secagem, um tratamento químico pode ser utilizado para a remoção de contaminantes, por exemplo, com alquis de alumínio.

2. Alimentar um reator de fluxo agitado contínuo ou em batelada, preferencialmente reator do tipo CSTR, com a carga mineral seca.

3. Adicionar ao reator anterior um agente de intumescimento consistindo em um hidrocarboneto saturado ou insaturado ou um composto orgânico vinílico ou polar, na proporção de 1 a 50% em peso, preferencialmente de 1 a 20% em peso, de carga mineral em relação ao agente de intumescimento.

4. Submeter o reator a condições de temperatura e pressão nas quais o agente de intumescimento encontre-se no estado líquido ou próximo ao ponto crítico ou no estado supercrítico, condições estas dependentes do tipo de agente de intumescimento escolhido. O tempo de contato da carga mineral com o agente de intumescimento no reator varia entre 1 a 10 h, preferencialmente entre 2 a 6 h.

5. A mistura do item 4 é transferida para o reator de polimerização contínua ou em batelada. Durante a transferência da carga intumescida do reator tipo CSRT para o reator de polimerização ocorre uma despressurização da mistura com vaporização súbita do agente de intumescimento e a obtenção de estruturas nanométricas das cargas inorgânicas no reator de polimerização. O reator de polimerização pode ser do tipo fase gás em leito fluidizado vertical, massa, solução ou lama, entre outros.

6. Adicionar ao reator de polimerização contínua ou em batelada os monômeros, catalisadores ou iniciadores, ativadores e/ou auxiliares de polimerização, e realizar a polimerização de acordo com o

processo de polimerização selecionado. Durante esta etapa as nanopartículas de carga mineral são incorporadas e distribuídas homogeneamente em toda a matriz polimérica, permitindo a obtenção de um nanocompósito polimérico de alto desempenho.

[25] As cargas minerais na presente invenção podem ser cargas esféricas ou lamelares. No caso das cargas esféricas estas podem ser óxidos metálicos, tais como ZnO, CdO, Cu₂O, TiO₂, Al₂O₃, SiO₂, Fe₃O₄, entre outros, CaCO₃, partículas de prata, etc. Já as cargas lamelares podem ser filossilicatos naturais ou sintéticos hidrofílicos ou organofílicos, micas, caolinitas, grafite, entre outras, as quais não precisam se encontrar com granulometria na ordem dos nanômetros, devido ao fato de que o processo da presente invenção é capaz de esfoliar as lamelas a nível nanométrico. Além disso, outras cargas inorgânicas na escala nanométrica podem ser utilizadas como reforço de materiais poliméricos, tais como nanotubo de carbono, nanofibras de celulose, entre outras. No processo aqui descrito e reivindicado, a carga mineral deve ser utilizada em proporções tais que resulte em um teor na faixa de 0,1 a 10% em peso, com base no peso total do nanocompósito final obtido.

[26] No caso dos filossilicatos, estes podem estar ou não modificados com cátions intercalantes (tensoativo orgânico), por exemplo, por qualquer íon ônio (cátions) quaternário tal como amônio, fosfônio, sulfônio ou sua mistura. Quando o filossilicato encontra-se modificado organofilicamente com íon ônio que apresente uma ou mais cadeias alquílicas (C₁₂ a C₁₈), existirá uma excelente afinidade química com os hidrocarbonetos ou monômeros e, ainda, o filossilicato apresentará um maior espaçamento basal em comparação com os filossilicatos naturais, facilitando, portanto, uma maior difusão dos hidrocarbonetos e monômeros nestes espaços, levando a um intumescimento eficiente da carga mineral lamelar. No entanto, o tempo de contato necessário entre o agente de intumescimento consistindo em um

hidrocarboneto saturado ou insaturado ou por um composto orgânico vinílico ou polar, no estado líquido ou próximo ao ponto crítico ou no estado supercrítico, e a carga mineral, além de depender do tipo de carga, dependerá das características granulométricas do mineral.

[27] Os nanocompósitos poliméricos obtidos pela presente invenção podem ser oriundos de uma grande variedade de monômeros olefínicos, incluindo olefinas C_{2-20} . Preferencialmente, são empregados olefinas e dienos conjugados e não-conjugados, tais como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, butadieno, isopreno, e seus copolímeros, assim como, cloreto de vinila, monômeros acrílicos, estireno, entre outros. Mais preferencialmente, homopolímeros e copolímeros constituídos por propileno e etileno, e / ou suas misturas.

[28] Como compostos inertes, podem ser utilizados hidrogênio, plastificantes, hidrocarbonetos saturados e outros, os quais podem otimizar a densidade e a interação entre os monômeros com a carga e, assim, melhorar a difusão e/ou solubilidade das moléculas de monômero na carga mineral ou ajudar a regular a pressão no reator de polimerização.

[29] Os nanocompósitos poliméricos obtidos pelo processo como aqui descrito e reivindicado apresentam as cargas esféricas e/ou lamelares dispersas ou esfoliadas distribuídas homogeneamente em toda a sua matriz polimérica, resultando em baixas densidades, melhores propriedades mecânicas e de barreira, maior resistência química e térmica e, ainda, no caso de ser uma carga lamelar condutora, a obtenção de um compósito polimérico condutor, térmico e elétrico.

EXEMPLOS

[30] Para permitir uma melhor compreensão da presente invenção e demonstrar claramente os avanços técnicos obtidos, são agora apresentados os resultados dos Exemplos, compreendendo nanocompósitos obtidos por meio de processo contínuo de produção aqui descrito e reivindicado, e Exemplos

Comparativos, nos quais foram empregadas condições antecipadas pelo estado da técnica na obtenção de polipropileno e polietileno em Fase-Gás.

[31] Os exemplos 1 e 2 correspondem ao método para a preparação de nanocompósitos de polipropileno de alto desempenho com um teor de filossilicato de 2 e 3 % em peso, respectivamente, com base no peso total do nanocompósito final obtido. O exemplo 3 corresponde a nanocompósito de polietileno com um teor de filossilicato de 4% em peso, respectivamente, com base no peso total do nanocompósito final obtido. Nos exemplos 1 e 2, como mineral lamelar foi utilizado um filossilicato organofílico, especificamente a argila I.44 da Nanocor®, como monômero o propeno e como agente de intumescimento o próprio propeno. No exemplo 3, o eteno foi utilizado como monômero, e propano como o agente de intumescimento.

[32] Nos exemplos, a carga inorgânica utilizada foi previamente seca a uma temperatura de 150°C por 8 h em vaso agitado com fluxo de nitrogênio e, posteriormente, a carga inorgânica foi acondicionada em um cilindro de transferência conectado a um vaso (reator tipo CSRT) contendo o agente de intumescimento, onde a razão final agente de intumescimento:carga inorgânica foi de 90/10 em peso. Em seguida, a mistura contida no vaso foi submetida a pressão de 30 kgf/cm² e temperatura ambiente. Após 4 h de agitação, a mistura foi transferida a uma vazão de 1 kg/h para um reator contínuo, em estado estacionário de polimerização, especificamente reator de tipo Fase-Gás de leito fluidizado vertical. Nestes exemplos, a redução da pressão entre os dois reatores foi de 10 kgf/cm², enquanto a temperatura aumentou em 60°C.

[33] Adicionalmente, os Exemplos comparativos 1 e 2 foram conduzidos conforme metodologia anteriormente descrita na ausência do mineral lamelar tipo filossilicato, para a preparação de polipropileno e polietileno, respectivamente.

[34] As propriedades mecânicas dos nanocompósitos preparados

nos Exemplos citados foram avaliadas a partir de corpos de prova injetados e seguindo-se as seguintes normas e/ou metodologias descritas a seguir:

- 1) Índice de fluidez: O índice de fluidez (IF) do nanocompósito foi determinado conforme método ASTM D-1238L.
- 2) Rigidez: A rigidez do nanocompósito foi avaliada medindo-se o Módulo de Flexão de acordo com o método ASTM D-790.
- 3) Resistência ao impacto: A resistência ao impacto Izod foi avaliada pelo método descrito na norma ASTM D-256 e a resistência ao impacto na tração pela norma ASTM D-1822 a 23°C
- 4) A temperatura de deflexão térmica do nanocompósito foi avaliada segundo a norma ASTM D-648.
- 5) A dureza dos nanocompósitos foi determinada de acordo a norma ASTM D-2240.

[35] Os resultados dos testes acima referidos, correspondentes aos materiais obtidos nos exemplos citados anteriormente, são apresentados na TABELA 1 e TABELA 2 para nanocompósitos de polipropileno e polietileno, respectivamente.

TABELA 1

	Amostras		
	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo comparativo 1
Porcentagem de filossilicato (%)	2,0	3,0	-
IF (g/10min)	2,0	1,6	1,5
<i>Propriedades Mecânicas</i>			
Módulo na Flexão (MPa)	1840	2000	1480
Impacto Izod (23°C) J/m	55	61	39
Dureza Rockwell (escala R)	99	101	81
<i>Propriedades Térmicas</i>			
HDT 0,455 MPa (°C)	111	116	89
HDT 1,820 MPa (°C)	61	59	53

TABELA 2

	Amostras	
	Exemplo 3	Exemplo comparativo 2
Porcentagem de filossilicato (%)	4,0	-
IF (190 °C / 5 kg)	0,36	2,70
<i>Propriedades Mecânicas</i>		
Módulo Flexão (MPa)	1330	1395
Impacto Izod (23°C) J/m	127	43
Impacto na Tração	246	216

Dureza Shore D (15 segundos)	56	57
<i>Propriedades Térmicas</i>		
HDT 0,455 MPa (°C)	73	75

[36] Primeiramente, pela análise das Tabelas 1 e 2, é possível observar que os nanocompósitos preparados de acordo com a presente invenção, exemplo 1, 2 e 3, apresentaram propriedades claramente superiores ao polipropileno e polietileno dos exemplos comparativos, comprovando a incorporação da carga mineral na matriz polimérica. Além disso, pode ser observado que as propriedades mecânicas e térmicas são dependentes da quantidade de filossilicato da matriz polimérica, e que existe um excelente balanço entre o módulo de flexão e impacto. Especificamente, através da presente invenção foi possível obter um aumento destas propriedades, não ainda reportado para nanocompósitos de poliolefinas obtidos através de polimerização *in situ* em processo contínuo. Por exemplo, comparando-se o Exemplo 1 da Tabela 1 à amostra do exemplo comparativo 1 (polipropileno obtido nas mesmas condições experimentais sem uso de silicato organofílico), observou-se que os nanocompósitos apresentam um aumento no Módulo de Flexão de aproximadamente 24%, especificamente de 1480 para 1840 MPa, acompanhado de uma substancial melhoria na propriedade de resistência ao impacto Izod, de 39 para 55 J/m, especificamente tem-se um aumento de 41%. Também foi observado um aumento de 25% na temperatura de deflexão térmica (HDT) de 89 para 111 °C. Já comparando as propriedades do nanocompósito preparado no Exemplo 2 com o exemplo comparativo 1 na Tabela 1, podemos observar um aumento de 35%, 56% e 30 % do módulo de flexão, impacto e HDT, respectivamente. Cabe destacar que os nanocompósitos preparados também apresentam um aumento da propriedade de dureza Rockwell, especificamente um aumento de 22%, dependente da quantidade da carga inorgânica presente na matriz polimérica. Já na tabela 2, pode ser observado que o nanocompósito de polietileno, exemplo 2, apresenta um elevado aumento do módulo de flexão em comparação ao exemplo comparativo 2, especificamente observa-se um aumento desta propriedade em

195%, e que as demais propriedades permanecem constantes.

[37] A figura 1 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito do Exemplo 1, onde se podem observar lamelas do silicato organofílico esfoliadas na matriz de polipropileno com espessura média de 1,1 nm, as quais proporcionam uma substancial melhoria nas propriedades mecânicas e térmicas do polipropileno.

[38] Embora a invenção tenha sido descrita com base em concretizações exemplificativas, fica entendido que modificações poderão ser introduzidas por especialistas no assunto, permanecendo dentro dos limites do conceito inventivo.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de polimerização na presença de nanopartículas de carga mineral para obtenção de nanocompósitos poliméricos, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

(a) misturar, em um reator agitado, a carga mineral com um agente de intumescimento consistindo em um hidrocarboneto saturado ou insaturado ou um composto orgânico vinílico ou polar, no estado líquido ou próximo ao estado crítico ou no estado supercrítico;

(b) submeter o agente de intumescimento da mistura obtida na etapa (a) a uma mudança de fase endoentálpica ou isoentálpica, através de alteração das condições de temperatura e/ou pressão; e

(c) realizar a polimerização *in situ*, em processo contínuo ou em batelada, de um monômero na presença da mistura da etapa (b);

em que o dito agente de intumescimento é o próprio monômero utilizado na reação de polimerização ou um composto inerte que participa do meio reacional.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a carga mineral é lamelar ou esférica.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a carga mineral esférica é selecionada dentre óxidos metálicos, CaCO_3 e partículas de prata.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que os óxidos metálicos são selecionados dentre ZnO , CdO , Cu_2O , TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 e Fe_3O_4 .

5. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a carga mineral lamelar é selecionada dentre filossilicatos naturais ou sintéticos hidrofílicos ou organofílicos, micas, caolinitas e grafite.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita mudança de fase endoentálpica ou isoentálpica ocorre

quando da transferência da mistura contendo a carga mineral e o agente de intumescimento no estado líquido ou próximo ao ponto crítico ou no estado supercrítico para um reator de polimerização.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o reator de polimerização apresenta condições de temperatura e/ou pressão (despressurização) que permitam a dita mudança de fase e, conseqüente, expansão do agente de intumescimento por vaporização súbita.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa (a) é precedida pela etapa de secagem da carga mineral, conduzida a uma temperatura na faixa de 60 a 120°C por um tempo variando entre 2 e 12 horas.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a etapa de secagem da carga mineral é conduzida a uma temperatura na faixa de 80 a 100°C, por um tempo variando entre 4 e 8 horas.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o reator agitado é do tipo CSTR.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o agente de intumescimento é adicionado à carga mineral na proporção de 1 a 50% em peso de carga mineral em relação ao agente de intumescimento.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o agente de intumescimento é adicionado na proporção de 1 a 20%, em peso, de carga mineral em relação ao agente de intumescimento.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o tempo de contato da carga mineral com o agente de intumescimento no reator agitado varia entre 1 e 10 horas.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o tempo de contato varia entre 2 e 6 horas.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado

pelo fato de que o reator de polimerização é do tipo fase gás em leito fluidizado vertical, massa, solução ou lama.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a carga mineral é utilizada em proporção tal que resulta em um teor na faixa de 0,1 a 10% em peso, com base no peso total do nanocompósito final obtido.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o monômero é escolhido dentre olefinas e dienos conjugados e não-conjugados.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o monômero é escolhido dentre propileno, 1-butenos, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, butadieno, isopreno, e seus copolímeros, cloreto de vinila, monômeros acrílicos e estireno.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o composto inerte pode ser selecionado dentre hidrogênio, plastificante e hidrocarboneto saturado.

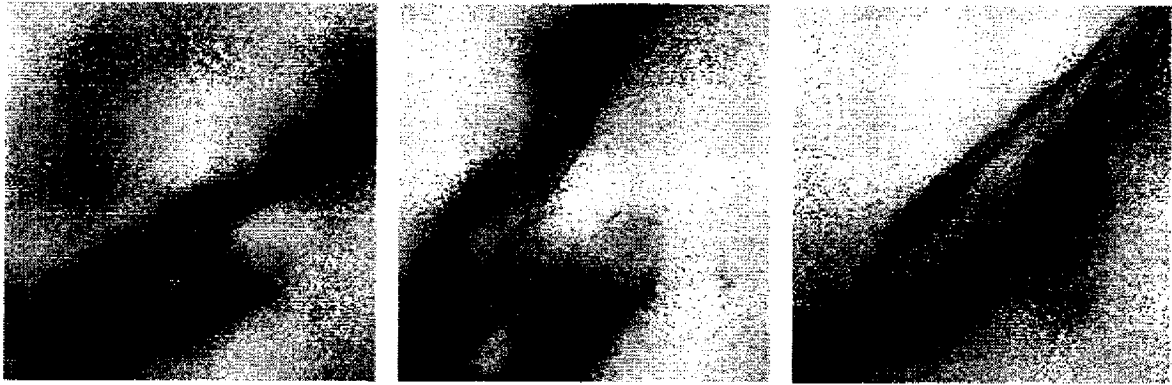


Figura 1