



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

(21) BR 10 2012 026046-8 A2



* B R 1 0 2 0 1 2 0 2 6 0 4 6 A 2 *

(22) Data de Depósito: 11/10/2012
(43) Data da Publicação: 12/08/2014
(RPI 2275)

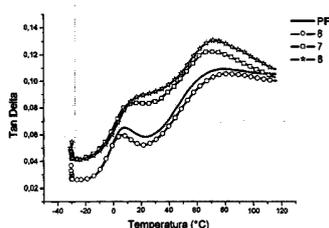
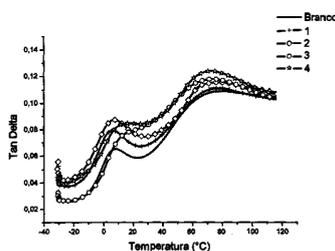
(51) Int.Cl.:
C08K 3/34
C08K 5/01
C08K 5/1535

(54) Título: PROCESSO PARA O PREPARO DE NANOCOMPÓSITOS E PRODUTOS DOS NANOCOMPÓSITOS

(73) Titular(es): Universidade Federal do Rio Grande do Sul

(72) Inventor(es): Eveline Bischoff, Kelly Silva dos Santos, Mauro Alfredo Soto Oviedo, Raquel Santos Mauler, Susana Aleira Liberman

(57) Resumo: PROCESSO PARA O PREPARO DE NANOCOMPÓSITOS E PRODUTOS DOS NANOCOMPÓSITOS - A presente invenção diz respeito a um processo para preparar nanocompósitos de polímero e silicatos organofílicos. Mais especificamente, a presente invenção refere-se a um processo de preparação de nanocompósitos, o qual consiste de duas etapas. Primeiramente, em um misturador termocinético de alta intensidade para plásticos (Dryser) é obtido um masterbatch contendo nanocarga e nanodispersantes. Em uma segunda etapa, o masterbatch é misturado com o polímero em uma extrusora de rosca dupla. A presente invenção também refere-se às possíveis formulações destes nanocompósitos, que são preparados com polímeros apolares ou pouco polares e com um ou mais agentes de nanodispersão ou nanodispersantes. Estes agentes pertencem aos compostos que possuem compatibilidade com o polímero e a nanocarga, pois ao mesmo tempo que possuem grupos polares capazes de interagir com a superfície da nanocarga também possuem uma cadeia apolar que interage com a matriz polimérica. Outro grupo de nanodispersantes são as resinas hidrocarbônicas, as quais possuem grande miscibilidade com os polímeros em sua fase amorfa e, em razão do seu baixo peso molecular, possuem baixa viscosidade o que permite que elas atuem com auxiliares de fluxo facilitando o processamento. Esses agentes nanodispersantes promovem dispersão mais eficiente das partículas dos silicatos organofílicos na matriz polimérica, resultando em produtos com propriedades mecânicas, térmicas e de barreira melhoradas e mantendo boas propriedades óticas.



Relatório Descritivo de Patente de Invenção

PROCESSO PARA O PREPARO DE NANOCOMPÓSITOS E PRODUTOS DOS NANOCOMPÓSITOS

Campo da invenção

5 A presente invenção descreve um método de preparação de nanocompósitos de matriz polimérica, particularmente com argilas do tipo filossilicatos. Com o intuito de alcançar um nível de distribuição e esfoliação mais eficiente da nanocarga na matriz polimérica são empregados agentes nanodispersantes. Mais especificamente, o processo de preparação dos
10 nanocompósitos é realizado em duas etapas, sendo que primeiramente é utilizado um misturador intensivo para preparar um masterbatch com a nanocarga e os agentes nanodispersantes. Na sequência, o masterbatch é misturado ao polímero em extrusora de rosca dupla. O método utilizado, juntamente com os componentes da mistura, geram nanocompósitos com
15 propriedades mecânicas, térmicas e de barreira melhoradas e mantendo boas propriedades óticas.

Estado da técnica

Nos últimos anos, com o desenvolvimento da nanotecnologia, pesquisas acadêmicas e industriais estão sendo realizadas em materiais poliméricos com
20 o intuito de incrementar suas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira. Tais pesquisas tem possibilitado a ampliação do uso desses materiais poliméricos em diversas áreas, como na indústria automobilística e aviação. As poliolefinas representam em torno de 70% da produção de resinas termoplásticas atualmente. Dentre as mais pesquisadas no campo dos

nanocompósitos poliméricos encontram-se o polietileno e o polipropileno e os seus copolímeros.

Os nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas. Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas. Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica. O componente que se apresenta em dimensão nanométrica é chamado de nanocarga. A forma dessa nanocarga pode ser isodimensional (as três dimensões em escala nanométrica), fibrosa ou tubular (duas dimensões em escala nanométrica) e multicamada (onde somente a espessura possui dimensão nanométrica).

A incorporação de pequenas quantidades dessas nanocargas (5% ou menos), já é suficiente para garantir melhores desempenhos nos nanocompósitos quando comparados ao polímero puro ou aos compósitos convencionais, que necessitam da adição de altos teores de carga.

As nanocargas mais utilizadas são os filossilicatos (principalmente a montmorilonita), hidróxidos duplos lamelares, nanotubos de carbono, nanotubos de haloisita, sílica, carbonato de cálcio, etc. A grande área superficial e alta razão de aspecto são responsáveis pela maior interação nanocarga/matriz e consequentemente melhores propriedades finais dos nanocompósitos. Outros fatores importantes são a concentração e a homogeneidade da distribuição da nanocarga na matriz polimérica.

Neste sentido, observa-se que a incorporação de cargas inorgânicas nanométricas em matrizes poliméricas promove um aumento na resistência mecânica, dureza e estabilidade térmica dos polímeros, bem como melhora nas suas propriedades de barreira e de retardo de chama, como resultado da
5 sinergia existente entre os diferentes componentes empregados.

Para que o uso dessas nanocargas produzam estes incrementos nas propriedades do polímero é necessário que uma dispersão a nível nanométrico seja alcançada entre os componentes. Porém esta dispersão com partículas esfoliadas da nanocarga em poliolefinas não é favorecida termodinamicamente,
10 visto que a afinidade química entre as argilas (cargas inorgânicas polares) e as poliolefinas (matrizes orgânicas apolares) é consideravelmente baixa.

Para promover uma melhor compatibilidade é necessário modificar quimicamente a superfície da nanocarga através da troca iônica (organofilização) dos íons inorgânicos presentes entre as galerias por cátions
15 orgânicos como sais de amônio quaternário, fosfônio, imidazol, anilina, líquidos iônicos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, sais derivados de ácidos carboxílicos e ácidos graxos. Estes íons orgânicos além de serem mais volumosos também possuem cadeias alquílicas longas que proporcionam um afastamento maior entre as camadas do filossilicato facilitando a difusão e acomodação das
20 cadeias poliméricas nas galerias.

Foram encontradas no estado da técnica algumas patentes que descrevem o uso de modificadores orgânicos para que um melhor nível de esfoliação da carga inorgânica seja alcançada na preparação de nanocompósitos. De acordo com a patente US 6,271,298 B1 / *Process for*

treating smectite clays to facilitate exfoliation (Powell et al.), a esfoliação é facilitada submetendo-se a argila a um tratamento prévio de superfície, com moléculas orgânicas carregadas negativamente.

Da mesma forma, com o objetivo de proporcionar uma dispersão de
5 filossilicatos naturais e argilas hidrofílicas em diferentes polímeros, um tratamento de superfície é proposto no documento US 2004/0214921 A1 / *Polymer-Phyllosilicate nanocomposites and their preparation* (Chaiko et al). Os nanocompósitos de polímero-filossilicato descritos nessa invenção são obtidos através da absorção de um tensoativo polimérico em uma superfície de um
10 filossilicato natural ou um filossilicato que possui sua superfície modificada com um tensoativo orgânico, e de uma dispersão substancialmente homogênea em um polímero, de partículas nanométricas do filossilicato e o respectivo tensoativo polimérico absorvido.

Outra forma de aumentar a compatibilidade química entre as cargas
15 inorgânicas e a matriz polimérica, a fim de promover uma maior dispersão dos argilominerais, é a utilização de agentes capazes de interagir simultaneamente com a estrutura dos argilominerais e a matriz polimérica. As poliolefinas podem ser modificadas com grupos polares, os quais são usados como agentes compatibilizadores em composições de polímeros de olefina contendo
20 nanocargas.

Neste sentido, alguns documentos de patente são encontrados no estado da técnica descrevendo uma grande variedade de agentes compatibilizadores. O documento WO/2004/085534 *Polyolefin nanocomposite compositions* (Dang et al) propõe o uso de um peróxido de polímero de olefina

como agente de dispersão que, além de aumentar a afinidade química entre os componentes, intensifica a nucleação do material polimérico olefínico, aprimorando as propriedades mecânicas do nanocompósito.

Apesar dessas modificações, conseguir dispersar os argilominerais em
5 matrizes poliméricas, com alto grau de eficiência, ainda tem-se mostrado um desafio. Sendo assim, a presente invenção trás o uso de um agente de esfoliação e um processo tecnológico de obtenção que promove uma dispersão mais eficiente das partículas dos silicatos organofílicos na matriz polimérica.

Um expressivo número de patentes e publicações descrevem o uso de
10 argilas intercaladas na preparação de nanocompósitos. Entretanto, poucos trabalhos são encontrados sobre o uso agentes específicos de esfoliação.

Os nanodispersantes são agentes que auxiliam na dispersão ou
esfoliação das nanocargas. Os mais utilizados na obtenção de nanocompósitos de polipropileno são o PP-g-MA ou PP-g-silano (polipropileno modificado com
15 anidrido maleico ou com silanos), os quais normalmente são chamados na literatura técnica e científica de compatibilizadores ou compatibilizantes.

Outro grupo de nanodispersantes é constituído por polímeros de baixo
peso molecular, os quais são caracterizados por sua baixa viscosidade na temperatura de processamento do nanocompósito. Pertencem a este grupo o
20 polipropileno glicol (PPG), polietileno glicol (PEG), óleos naftênicos, glicerol, resinas hidrocarbônicas provenientes do petróleo e resinas terpênicas.

O documento WO 02/094920 A3 / *Hydrogenated resin modified polyolefin nanocomposite* (Garces et al), por exemplo, refere-se a um método de preparação de nanocompósitos de matriz de poliolefina que apresenta maior

eficiência na dispersão da nanocarga na matriz. Para alcançar essa melhor dispersão da nanocarga foi citado o uso de uma resina hidrocarbônica hidrogenada, proveniente de frações C₉ purificadas do petróleo. Os experimentos foram desenvolvidos em câmara de mistura, num tempo total de processamento de 10 minutos. No processo reivindicado, as amostras foram obtidas misturando-se todos os componentes, ou seja, polipropileno, resina hidrocarbônica e argila. Ensaio mecânicos mostraram que o módulo da tensão apresentou um aumento significativo quando comparado ao polipropileno puro.

Algumas publicações científicas relatam o uso de resinas hidrocarbônicas na melhoria de propriedades do polipropileno. No trabalho de Cimmino et al, Morphology and Properties of Isotactic Polypropylene Modified with Hydrocarbon Resin MBG273. I. Binary Blends, Journal Applied Polymer Science, v. 92, p. 3454–3465, 2004; foram desenvolvidas pesquisas utilizando blendas, preparadas em câmara de mistura, de polipropileno homopolímero com diferentes concentrações de uma resina hidrocarbônica hidrogenada com elevada temperatura de transição vítrea (82°C). Aumento do módulo elástico de 240% foi obtido comparado ao polímero puro quando a máxima concentração de resina hidrocarbônica (30%) foi empregada. Resultados significativos também foram obtidos na propriedade de barreira, onde ocorreu uma redução de 40% na permeabilidade ao vapor d'água pelo uso de 10% da resina hidrocarbônica.

Em outro trabalho de Cimmino et al, Isotactic polypropylene modified with clay and hydrocarbon resin: Compatibility, structure and morphology in dependence on crystallization conditions, Applied Surface Science, v. 256S, p.

S40–S45, 2009; mencionam a preparação de nanocompósitos de polipropileno utilizando 3% de uma argila hidrofílica em câmara de mistura e 10% de uma resina hidrocarbônica de valor ácido 7, para aumentar a interação com a superfície da argila. A análise termogravimétrica mostrou que ocorreu um
5 incremento na estabilidade térmica do nanocompósito pelo uso da resina hidrocarbônica, evidenciando o seu efeito no aumento da dispersão da argila na matriz polimérica.

Na sequência deste trabalho, Cimmino et al publicaram outro, Effect of Hydrocarbon Resin on the Morphology and Mechanical Properties of Isotactic
10 Polypropylene/Clay Composites, Journal of Applied Polymer Science, v.119, p. 1135–1143, 2011; no qual foi utilizado uma argila organofílica (3%) com o mesmo tipo e concentração da resina hidrocarbônica citada anteriormente e novamente os nanocompósitos foram obtidos em câmara de mistura. Testes de permeabilidade ao vapor d'água mostraram que o nanocompósito apresentou
15 uma redução em 75% nessa propriedade quando comparada ao polímero puro.

Embora as invenções e trabalhos descritos acima, de fato, proporcionem indiscutível melhora nas propriedades do polipropileno, a preparação de nanocompósitos que assegurem a esfoliação da nanocarga utilizando nanodispersantes, e com viabilidade tecnológica ainda constituem um campo a
20 ser explorado e nenhuma anterioridade com estas características foi encontrada.

Sumário da invenção

A presente invenção diz respeito a um processo para preparar nanocompósitos de polímero e silicatos organofílicos. Mais especificamente, a

presente invenção refere-se a um processo de preparação de nanocompósitos, o qual consiste de duas etapas. Primeiramente, em um misturador termocinético de alta intensidade para plásticos (Dryser) é obtido um masterbatch contendo nanocarga e nanodispersantes. Em uma segunda etapa, o masterbatch é

5 misturado com o polímero em uma extrusora de rosca dupla. A presente invenção também refere-se às possíveis formulações destes nanocompósitos, que são preparados com polímeros apolares ou pouco polares e com um ou mais agentes de nanodispersão ou nanodispersantes. Estes agentes pertencem aos compostos que possuem compatibilidade com o polímero e a nanocarga,

10 pois ao mesmo tempo que possuem grupos polares capazes de interagir com a superfície da nanocarga também possuem uma cadeia apolar que interage com a matriz polimérica. Outro grupo de nanodispersantes são as resinas hidrocarbônicas, as quais possuem grande miscibilidade com os polímeros em sua fase amorfa e, em razão do seu baixo peso molecular, possuem baixa

15 viscosidade o que permite que elas atuem como auxiliares de fluxo facilitando o processamento. Esses agentes nanodispersantes promovem dispersão mais eficiente das partículas dos silicatos organofílicos na matriz polimérica, resultando em produtos com propriedades mecânicas, térmicas e de barreira melhoradas e mantendo boas propriedades óticas.

20 **Descrição das figuras**

Na FIGURA 1 são apresentadas as curvas de Tan Delta dos nanocompósitos de polipropileno com argila montmorilonita modificada organofilicamente com sais de amônio quaternário: a) preparado com o uso do

misturador intensivo (Exemplos 1 a 4) e b) preparado pelo método tradicional (Exemplos comparativos 6 a 8).

Na FIGURA 2 são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos nanocompósitos de polipropileno com argila montmorilonita modificada organofilicamente com sais de amônio quaternário: a) preparado com o uso do misturador intensivo (Exemplo 3) e b) preparado pelo método tradicional (Exemplo comparativo 7).

Descrição detalhada da invenção

O processo para o preparo de nanocompósitos da presente invenção compreende as etapas de:

- a) Mistura física da nanocarga com o compatibilizante ou da nanocarga com o compatibilizante e resina hidrocarbônica hidrogenada;
- b) alimentação do misturador intensivo com a mistura obtida na etapa a de modo a obter o concentrado MB;
- c) moagem da mistura MB obtida na etapa b;
- d) mistura do polímero com o concentrado obtido na etapa c em extrusora de rosca dupla;
- e) peletização.

As nanocargas da presente invenção são argilas organofílicas do tipo filossilicato modificado superficialmente com um tensoativo orgânico ou qualquer outra argila de caráter organofílico obtida por outros processos descritos no estado da técnica. A argila deve ser utilizada em proporções tais que resulte na faixa de 0,2 a 10% em peso, preferencialmente 0,5 a 5% em peso, com base no peso total do nanocompósito final obtido.

Agentes compatibilizadores, tal como o polipropileno enxertado com anidrido maleico, são incorporados na mistura para aumentar a compatibilidade química da matriz polimérica com as partículas de argila, na proporção de 0,5 a 10% em peso, preferencialmente 0,5 a 5% em peso, com base no peso total do nanocompósito obtido.

A resina hidrocarbônica incorporada à mistura de argila e compatibilizante deve ter temperatura de transição vítrea entre 20 e 100°C, preferencialmente de 40 a 80°C. As resinas hidrocarbônicas adequadas à realização da presente invenção podem ser apolares ou polares, hidrogenadas ou parcialmente hidrogenadas podendo ser provenientes de frações purificadas do petróleo C₅ ou C₉. A quantidade de resina hidrocarbônica deve idealmente variar entre 0,2 e 15% em peso, mais preferencialmente entre 0,5 e 10% em peso, com relação ao peso total do nanocompósito.

Diversos polímeros podem ser empregados no preparo dos nanocompósitos da presente invenção. Dentre os polímeros indicados se encontram as poliolefinas, tais como polietileno e seus copolímeros, polipropileno e seus copolímeros.

O misturador intensivo utilizado na etapa (b) possui intenso cisalhamento, o qual gera energia térmica suficiente para fundir os componentes sem necessidade de aquecimento adicional. A velocidade da mistura pode ser ajustada entre 100 e 1500 rpm, mais especificamente de 300 a 700 rpm. O tempo de mistura pode variar entre 5 e 60 segundos, podendo ser realizado de 10 a 30 segundos.

O processo de mistura final ocorre em extrusora de rosca dupla no estado fundido, utilizando temperatura de processamento da poliolefina para que o polímero se mantenha no estado fundido.

A mistura ao sair da extrusora passa por um peletizador, essa mistura
5 que sai do peletizador caracteriza um nanocompósito de filossilicato lamelar.

Para permitir uma melhor compreensão da presente invenção e demonstrar claramente os avanços técnicos obtidos, são apresentados abaixo exemplos, não limitantes, compreendendo nanocompósitos obtidos por meio do processo de obtenção aqui descrito e exemplos comparativos, nos quais foram empregadas
10 algumas das condições antecipadas pelo estado da técnica.

Exemplos

A argila foi misturada fisicamente, a temperatura ambiente, com o compatibilizante ou com compatibilizante e a resina hidrocarbônica. Estas misturas foram adicionadas em um misturador intensivo tipo Dryser modelo MH-
15 100 a uma velocidade de 500 rpm por tempo médio de 20 segundos. Após, estas misturas foram moídas em moinho de facas (Seibt), obtendo-se um concentrado MB (masterbatch).

Os concentrados foram misturados fisicamente, a temperatura ambiente, ao homopolímero de propileno com antioxidante Irganox B215.

20 As misturas finais foram processadas em extrusora de rosca dupla corrotória Haake modelo Rheomex PTW16/25 com diâmetro de 16 mm e L/D = 25. O perfil de temperatura da zona do alimentador para a zona da matriz foi de 170, 175, 175, 180, 185, 190 °C, com uma velocidade de 100 rpm. Algumas misturas, para fins comparativos, foram processadas apenas na extrusora de

rosca dupla, sem o uso do misturador intensivo. Após a extrusão, o material foi peletizado, para posterior injeção.

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos preparados nos Exemplos foram avaliadas a partir de corpos de prova injetados e seguindo-se

5 as seguintes normas/metodologias:

- Rigidez: A rigidez do nanocompósito foi avaliada medindo-se o Módulo de Tração de acordo com o método ASTM D-638 utilizando extensômetro com deformação de 25 mm.
- Índice de fluidez: O índice de fluidez (IF) do nanocompósito
10 foi determinado conforme método ASTM D1238-10.
- Permeabilidade ao oxigênio: A permeabilidade ao oxigênio do nanocompósito foi determinado conforme método ASTM F1927.

A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi avaliada por
15 termogravimetria realizada em um aparelho T.A modelo QA 50 para a obtenção das temperaturas de degradação inicial ($T_{10\%}$) e final ($T_{50\%}$) dos nanocompósitos. As amostras foram submetidas a aquecimento de 30°C até 700°C a uma velocidade de aquecimento de 20°C/min sob atmosfera de nitrogênio.

20 A temperatura de transição vítrea dos nanoconpósitos foi medida por Análise Mecânico-Dinâmica (DMA) em um aparelho T.A modelo QA 800 operando em modo de "single cantilever" com dimensões aproximadas de 17,80 x 3,16 x 12,75 mm. As medidas foram realizadas a 1Hz. As amostras,

obtidas a partir de corpos de prova injetados, foram analisadas em perfil de temperaturas de -30°C até 130°C com taxa de aquecimento de 3°C/min.

A morfologia dos nanocompósitos foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Esta técnica permite visualizar o grau de esfoliação da argila e sua distribuição na matriz polimérica. As imagens de transmissão foram realizadas em um microscópio do tipo JEOL JEM-1200 Ex II, com tensão de aceleração de 80 kV. Para obtenção dos cortes dos nanocompósitos foi utilizada uma câmara criogênica acoplada ao ultramicrótomo LMC CXR e esta foi mantida na temperatura de -80°C. Primeiramente, utilizou-se uma lâmina de vidro para polir a superfície da amostra em seguida, com o auxílio de uma lâmina de diamante, obtiveram-se cortes ultrafinos com espessura de aproximadamente 70 nm, que foram coletados em telas de cobre de 300 mesh.

A Tabela 1 apresenta as formulações de masterbatch preparados com o misturador intensivo termocinético. As propriedades físico-químicas dos nanocompósitos obtidos pela metodologia acima descrita são mostradas nas Tabelas 2 e 3. A Tabela 2 representa os Exemplos elaborados utilizando-se um misturador intensivo para a obtenção de um concentrado, o qual é incorporado ao homopolímero de propileno na extrusora de rosca dupla. A Tabela 3 refere-se aos Exemplos comparativos obtidos diretamente na extrusora de rosca dupla sem o uso do misturador intensivo.

Os componentes mencionados nas referidas Tabelas correspondem aos seguintes produtos:

- Polipropileno homopolímero sem adição de aditivos, índice de fluidez de 3,5 g/10min (230°C / 2,16 kg), densidade de 0,905 g.cm⁻³;

- Argila Cloisite 15A (C-15A) da Southern Clay Products, modificada organofilicamente com sais de amônio quaternário com dois grupamentos longos de cadeias alquilas hidrogenadas;

- Polipropileno funcionalizado comercializado pela Chemtura sob o nome Polybond 3150, com 0,5% em peso de anidrido maleico e com índice de fluidez de 50,0 g /10min (230°C / 2,16 kg).

- Polipropileno funcionalizado com anidrido maleico comercializado pela Clariant sob o nome Licocene PP MA 7452 TP. Possui viscosidade de 1100 mPa·s a 170°C, ponto de amolecimento de 161°C e índice de acidez 42 mg KOH/g;

- Resina hidrocarbônica 100% hidrogenada, proveniente de frações C₉, comercializada pela Eastman sob o nome de Regalite R1125 (Mw de 1200 g.mol⁻¹) e polidispersidade de 1,6;

- Antioxidante comercializado pela BASF sob o nome de Irganox B-215 (67% Irgafos 168 e 33 % Irganox 1010).

TABELA 1

Composições	MB1	MB2	MB3	MB4
Cloisite 15A (%)	2	2	2	2
Polybond 3150 (%)	2		2	-
Licocene 7452 (%)	-	2	-	2
Regalite R1125 (%)	-	-	5	5

TABELA 2

Composições	Branco	1	2	3	4
PP (%)	100	96	96	91	91
MB1	-	4	-	-	-
MB2	-	-	4	-	-
MB3	-	-	-	9	-
MB4	-	-	-	-	9
Propriedades Mecânicas					
Módulo Elástico (MPa)	1652±40	1992±31	1945±44	2589±65	2551±69
IF (g/10min)	2,9	3,4	3,5	3,8	4,0
Análise Térmica					
T_{10%} (°C)	340	373	396	419	391
T_{50%} (°C)	392	416	431	433	429
T_g (°C)	8	6	7	12	11
Permeabilidade					
Oxigênio (cm³.mm/m².dia)	159,6	131,0	-	67,0	-

TABELA 3

Composições	Branco	5	6	7	8
PP (%)	100	95	96	91	91
Cloisite 15A (%)	-	-	2	2	2
Polybond 3150 (%)	-	-	2	2	-
Licocene 7452 (%)	-	-	-	-	2
Regalite R1125 (%)	-	5	-	5	5
Propriedades Mecânicas					
Módulo Elástico (MPa)	1652±40	2058±59	2067±12	2170±36	2074±62
IF (g/10min)	2,9	3,7	3,1	3,5	3,9
Análise Térmica					
T_{10%} (°C)	340	357	373	409	370
T_{50%} (°C)	392	407	417	423	427
T_g (°C)	8	-	5	10	11
Permeabilidade					

Oxigênio (cm³.mm/m².dia)	159,6	141,1	-	-	-
---	-------	-------	---	---	---

Para os Exemplos da Tabela 2, obtidos de acordo com a metodologia proposta na presente invenção, verifica-se um aumento nas propriedades quando comparado aos Exemplos comparativos preparados por métodos tradicionais na Tabela 3. Aumento de até 57% no valor de módulo elástico foi observado. Adicionalmente, ao comparar os Exemplos 3 e 4 com os Exemplos comparativos 7 e 8, verifica-se que o aumento no módulo elástico ocorreu devido ao uso do misturador intensivo, independente do compatibilizante empregado.

A diminuição na permeabilidade ao oxigênio dos Exemplos 1, 3 e 5 mostrou-se considerável quando comparados ao teste Branco. Os valores de redução, em porcentagem, foram de -18%, -58% e -11%, respectivamente. Adicionalmente, comparando os Exemplos 1 e 3 na Tabela 2, verifica-se um efeito sinérgico entre a RHH e a argila quando pré-misturadas intensivamente nessa propriedade.

Para os Exemplos nas Tabelas 2 e 3 verifica-se que ocorreu aumento no Índice de fluidez para os exemplos que continham resina hidrocarbônica hidrogenada. Estes resultados mostram que esta resina hidrocarbônica hidrogenada atuou como um auxiliar de fluxo, facilitando o processamento da mistura na extrusora de rosca dupla.

Na Tabela 2, os valores de T_g , determinados por DMA, diminuem levemente para os nanocompósitos preparados apenas com argila e compatibilizante. Já nos nanocompósitos preparados com o uso da resina

hidrocarbônica hidrogenada, a T_g aumentou em até 4°C. As curvas de Tan Delta dos exemplos citados podem ser visualizadas na (Figura 1).

Com base na análise termogravimétrica, não houve perda na estabilidade térmica dos nanocompositos em relação a amostra branco inicial.

5 Como pode ser visto na Tabela 2, as amostras 1 e 2 tiveram aumento na estabilidade térmica $T_{10\%}$ de 10 e 16% e $T_{50\%}$ de 6 e 10%, respectivamente. A adição de resina hidrocarbônica hidrogenada aumentou a estabilidade térmica nas temperaturas inicial e final para o Exemplo 3, com o compatibilizante Polybond 3150.

10 A morfologia dos nanocompósitos pode ser visualizada nas micrografias de transmissão (FIGURA 2). A preparação do concentrado no misturador intensivo (FIGURA 2 (a)) promoveu um melhor nível de distribuição das nanopartículas de argila, aglomerados menores e estruturas alongadas quando comparadas a amostra obtida de forma tradicional (FIGURA 2 (b)). Devido ao

15 uso do misturador intensivo partículas com comprimento e espessura inferiores a 50 e 10 nm foram medidas, respectivamente. Para a amostra obtida pelo método tradicional, não foram encontradas partículas com comprimento e espessura menores 150 e 30 nm, respectivamente. Este comportamento é consequência do alto cisalhamento, gerado no misturador intensivo, o qual

20 promove o deslizamento entre as camadas de argila facilitando a penetração das cadeias da resina hidrocarbônica entre estas camadas, levando a um maior grau de esfoliação da argila e conseqüentemente, menores valores de comprimento e espessura das lamelas.

Embora a invenção tenha sido descrita com base em exemplos, fica entendido que modificações poderão ser introduzidas por técnicos no assunto, permanecendo dentro dos limites do conceito inventivo.

Reivindicações

1. Processo para o preparo de nanocompósitos e produtos dos nanocompósitos, **caracterizado** pelo fato de compreender as etapas de:

- 5 a) Mistura física da nanocarga com o compatibilizante ou da nanocarga com o compatibilizante e resina hidrocarbônica hidrogenada
- b) alimentação do misturador intensivo com a mistura obtida na etapa a de modo a obter o concentrado MB
- c) moagem da mistura MB obtida na etapa b
- 10 d) mistura do polímero com o concentrado obtido na etapa c em extrusora de rosca dupla
- e) peletização

2. Processo para o preparo de nanocompósitos e produtos dos nanocompósitos, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela etapa a) 15 compreender argilas organofílicas do tipo filossilicato modificado superficialmente com um tensoativo orgânico ou qualquer outra argila, cationica ou aniônica, de caráter organofílico como nanocargas.

3. Processo para o preparo de nanocompósitos e produtos dos nanocompósitos, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** por 20 compreender argilas em proporções tais que resulte na faixa de 0,2 a 10% em peso, preferencialmente 0,5 a 5% em peso, com base no peso total do nanocompósito final obtido.

4. Processo para o preparo de nanocompósitos e produtos dos nanocompósitos, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela etapa a) compreender o uso de agente compatibilizador na proporção de 0,5 a 10% em peso, preferencialmente 0,5 a 5% em peso, com base no peso total do nanocompósito obtido.

5. Processo para o preparo de nanocompósitos e produtos dos nanocompósitos, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo agente compatibilizador consistir de polipropileno enxertado com anidrido maleico incorporados na mistura.

10 6. Processo para o preparo de nanocompósitos e produtos dos nanocompósitos, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela etapa a) compreender resina hidrocarbônica incorporada à mistura de argila e compatibilizante, com temperatura de transição vítrea compreendida entre 20 e 100°C, preferencialmente de 40 a 80°C.

15 7. Processo para o preparo de nanocompósitos e produtos dos nanocompósitos, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelas resinas hidrocarbônicas poderem ser apolares ou polares, hidrogenadas, parcialmente hidrogenadas ou não hidrogenadas provenientes de frações purificadas do petróleo C₅ ou C₉ ou de outra fonte adequada.

20 8. Processo para o preparo de nanocompósitos e produtos dos nanocompósitos, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pela quantidade de resina hidrocarbônica consistir essencialmente entre 0,2 e 15%

em peso, preferencialmente entre 0,5 e 10% em peso, com relação ao peso total do nanocompósito.

9. Processo para o preparo de nanocompósitos e produtos dos nanocompósitos, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo
5 misturador intensivo termocinético utilizado na etapa b) possuir intenso cisalhamento com velocidades de mistura que podem ser ajustadas entre 100 e 1500 rpm, mais especificamente de 300 a 700 rpm.

10. Processo para o preparo de nanocompósitos e produtos dos nanocompósitos, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo tempo
10 de mistura no misturador intensivo poder variar entre 5 e 60 segundos.

11. Processo para o preparo de nanocompósitos e produtos dos nanocompósitos, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela etapa d)
compreender o uso de diversos tipos de polímeros, quer sejam compreendidos dentro do grupo das poliolefinas, tais como polietileno e seus copolímeros,
15 polipropileno e seus copolímeros.

12. Processo para o preparo de nanocompósitos e produtos dos nanocompósitos, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo
processo de mistura final na etapa d) ocorrer em extrusora de rosca dupla no estado fundido, utilizando temperatura de processamento da poliolefina para
20 que o polímero se mantenha no estado fundido.

13. Processo para o preparo de nanocompósitos e produtos dos nanocompósitos, de acordo com as reivindicações 1, **caracterizado** pela
mistura ao sair da extrusora na etapa e) passar por um peletizador.

14. Produtos dos nanocompósitos, **caracterizados** pelo fato de serem preparados pelo processo como definido nas reivindicações 1 a 13.

Figuras

FIGURA 1

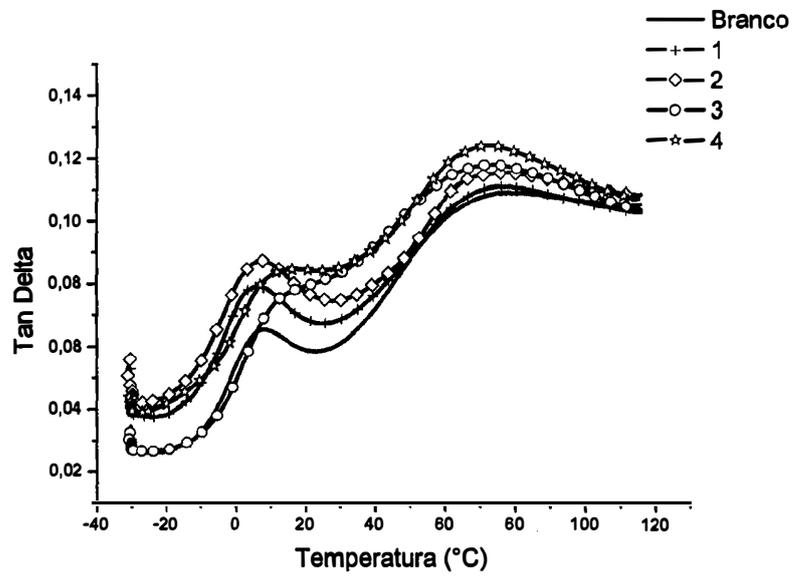


Figura 1(a)

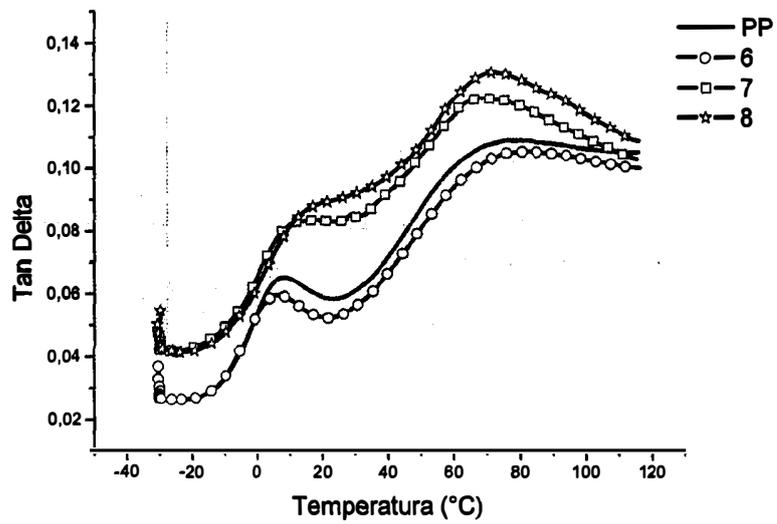


Figura 1(b)

FIGURA 2

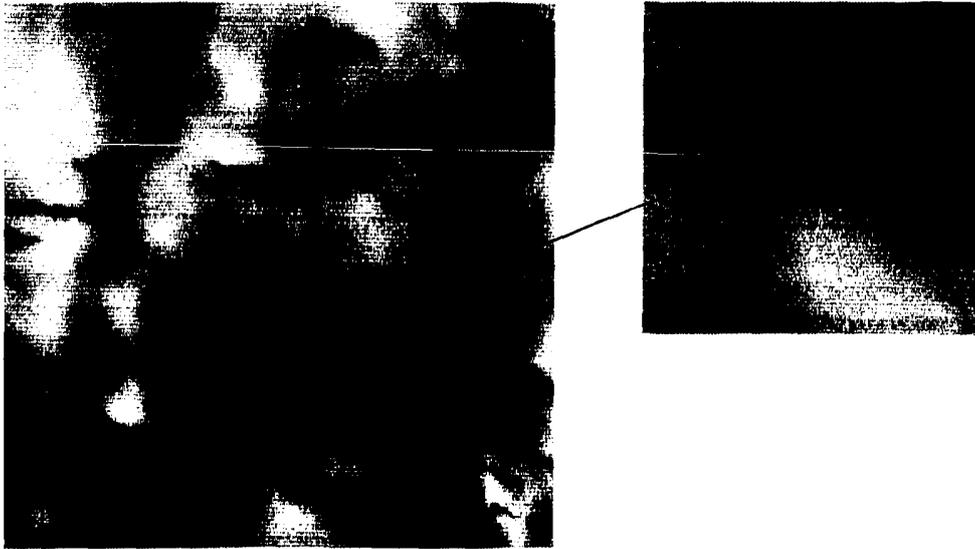


Figura 2(a)

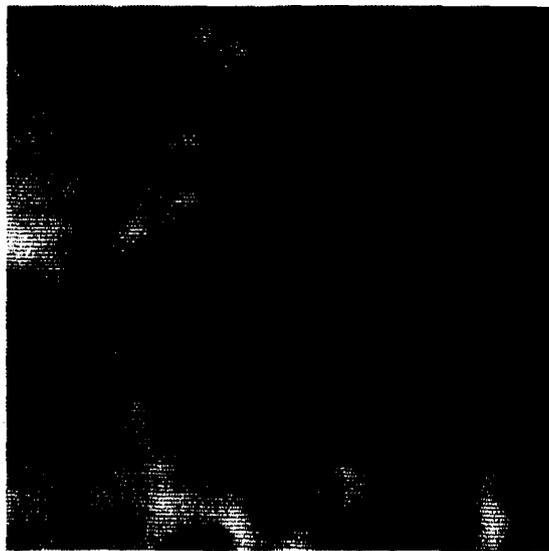


Figura 2(b)

RESUMO**PROCESSO PARA O PREPARO DE NANOCOMPÓSITOS E PRODUTOS DOS
NANOCOMPÓSITOS**

A presente invenção diz respeito a um processo para preparar
5 nanocompósitos de polímero e silicatos organofílicos. Mais especificamente, a
presente invenção refere-se a um processo de preparação de nanocompósitos,
o qual consiste de duas etapas. Primeiramente, em um misturador termocinético
de alta intensidade para plásticos (Dryser) é obtido um masterbatch contendo
nanocarga e nanodispersantes. Em uma segunda etapa, o masterbatch é
10 misturado com o polímero em uma extrusora de rosca dupla. A presente
invenção também refere-se às possíveis formulações destes nanocompósitos,
que são preparados com polímeros apolares ou pouco polares e com um ou
mais agentes de nanodispersão ou nanodispersantes. Estes agentes pertencem
aos compostos que possuem compatibilidade com o polímero e a nanocarga,
15 pois ao mesmo tempo que possuem grupos polares capazes de interagir com a
superfície da nanocarga também possuem uma cadeia apolar que interage com
a matriz polimérica. Outro grupo de nanodispersantes são as resinas
hidrocarbônicas, as quais possuem grande miscibilidade com os polímeros em
sua fase amorfa e, em razão do seu baixo peso molecular, possuem baixa
20 viscosidade o que permite que elas atuem como auxiliares de fluxo facilitando o
processamento. Esses agentes nanodispersantes promovem dispersão mais
eficiente das partículas dos silicatos organofílicos na matriz polimérica,
resultando em produtos com propriedades mecânicas, térmicas e de barreira
melhoradas e mantendo boas propriedades óticas.