

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

(21) **PI 1001059-9 A2**

\*BRPI1001059A2\*

(22) Data de Depósito: 30/04/2010  
(43) **Data da Publicação: 20/12/2011**  
(RPI 2137)

**(51) Int.Cl.:**  
**C08F 10/02**  
**C08F 4/642**  
**C08K 3/36**  
**C08K 9/00**

**(54) Título:** PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UMA NANOCARGA ORGÂNICA EXPANDIDA, NANOCARGA ORGÂNICA EXPANDIDA, PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIOLEFINAS, NANOCOMPÓSITO DE POLIOLEFINA E ARTIGO

**(73) Titular(es):** Braskem S.A, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**(72) Inventor(es):** Adriana Castro Pinheiro, Adriana Curi Casagrande, Bárbara Caroline Leal, Fernando Silveira, Fábio Fernandes Mota, Katia Zuleide Carvalho da Cruz, Fernando Silveira, Fábio Fernandes Mota

**(57) Resumo:** PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UMA NANOCARGA ORGÂNICA EXPANDIDA, NANOCARGA ORGÂNICA EXPANDIDA, PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIOLEFINAS, NANOCOMPÓSITO DE POLIOLEFINA E ARTIGO. A presente invenção refere-se a um processo de síntese de nanocompósitos de poliolefinas de alta performance utilizando o processo de polimerização in situ de uma olefina na presença de um catalisador, tal como Ziegler-Natta e uma nanocarga orgânica previamente tratada com ultra-som e denominada de carga expandida, sendo preferencialmente grafite expandido, de modo a se obter uma poliolefina com propriedades mecânicas melhoradas.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UMA NANOCARGA ORGÂNICA EXPANDIDA, NANOCARGA ORGÂNICA EXPANDIDA, PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIOLEFINAS, NANOCOMPÓSITO DE POLIOLEFINA E ARTIGO**".

Campo Técnico

A presente invenção refere-se a um processo de obtenção de nanocompósito de poliolefina através do processo de polimerização *in situ* de uma olefina utilizando um catalisador, tal como Ziegler-Natta, e uma nanocarga orgânica tratada com ultra-som. A poliolefina obtida possui propriedades mecânicas diferenciadas com aplicação na indústria automobilística e eletroeletrônica.

Descrição do Estado da Técnica

Nos últimos anos, nanocompósitos poliméricos têm se revelado como uma nova classe de materiais revolucionários devido ao significativo incremento de propriedades, tais como propriedades mecânicas, rigidez, estabilidade térmica, resistência química e propriedades de barreira. Uma das aplicações que tem sido buscada para os nanocompósitos é na substituição do aço ou alumínio em partes da estrutura de veículos como uma busca na redução do seu peso. Ao se utilizar cargas com dimensões em escala micrométrica, é necessário um nível de carga na ordem de 15 a 60% para aumentar as propriedades mecânicas, mas podem prejudicar outras propriedades como as térmicas, ópticas e reológicas. As propriedades mecânicas de um polímero reforçado são determinadas primeiramente pelas propriedades de reforço da carga, da matriz de polímero, a natureza e a força de ligação interfacial entre a carga e a matriz, e a área da ligação interfacial. Essa área de ligação interfacial é determinada pela razão de aspecto (largura/espessura) das partículas. Assim, partículas com dimensões nanométricas influenciam fortemente as propriedades macroscópicas apresentadas pelo polímero, mesmo quando presente em baixíssimas quantidades (1-5%).

Entre as propriedades macroscópicas que podem ser

citadas tem-se a temperatura de deflexão térmica, resistência à chama, propriedades mecânicas, propriedades de barreiras e coeficiente de expansão. Em função das vantagens observadas nos nanocompósitos de poliolefinas em comparação aos compósitos convencionais, sua síntese e caracterização apresentam um alto interesse tecnológico.

Dois principais métodos têm sido adotados na preparação destes nanocompósitos poliméricos: (a) Mistura por dissolução; (b) Mistura por fusão. Mais recentemente, uma atenção especial tem sido dada à outra metodologia denominada de polimerização *in situ*. Neste processo, as nanopartículas/nanocargas, o iniciador de polimerização/catalisador e o monômero são colocados diretamente no reator de polimerização. Em contraste com a alta viscosidade dos polímeros no estado fundido, o meio reacional da polimerização intercalativa apresenta muito menor viscosidade e permite desta forma uma melhor dispersão das nanopartículas/nanocargas proporcionando uma melhor compatibilidade entre as fases. Além disso, a polimerização intercalativa pode produzir nanocompósitos com um maior teor de nanopartículas/nanocargas.

Cabe ressaltar que, nos nanocompósitos de poliolefinas, as propriedades mecânicas são dependentes da forças da ligação interfacial entre o material inorgânico e a matriz polimérica e, principalmente, da área da ligação interfacial da carga, determinada pela razão de aspecto e da sua capacidade da modificação superficial.

Assim, além dos filossilicatos comumente utilizados em reações de polimerização *in situ*, o emprego de grafite expandido (GE) tem recebido especial atenção. Diferentemente dos filossilicados em camadas, cuja intercalação do monômero pode ser realizada através da reação de troca de íons nas galerias do silicato, a intercalação do monômero no grafite não é feita facilmente, pois o grafite não possui nenhuma carga elétrica. Desta forma, diferentes métodos têm sido desenvolvidos visando à efetiva intercalação de monômeros no grafite. O primeiro método refere-se à preparação do óxido de grafite (OG) através da oxidação do grafite natural (GN) resultando assim no grafite intercalado (denominado também de grafite expansi-

vel). O grafite oxidado resultante apresenta um grande número de grupos polares, como hidroxila, éter, e provavelmente carboxilato na sua superfície, conferindo assim boa miscibilidade do grafite tanto com moléculas polares como apolares.

5 O método mais efetivo para a preparação de nanocompósito polímero/GE é através da expansão do OG através de um pré-tratamento com aquecimento rápido à alta temperatura, onde os intercalantes vaporizam e induzem a uma expansão significativa na dimensão perpendicular às camadas de carbono do material resultante, produzindo formas vermiculares. A utilização desta metodologia produz um material denominado de grafi-  
10 te expandido (GE).

Em 2001, Dubois et al.[M. Alexandre, M. Pluta, P. Dubois R. Jérôme, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 2239.] prepararam nanocompósitos de polietileno(PE)/grafite através de dois diferentes métodos. No primeiro, eles estudaram a polimerização do etileno através da combinação  
15 direta no reator dos complexos metalocênicos com o grafite. A segunda série de nanocompósitos foi preparada através de polimerização *in situ*, onde um sistema catalítico titanoceno/metilaluminoxana (MAO), fixado na superfície do grafite, promove a polimerização do etileno. As duas séries de nanocom-  
20 pósitos exibiram diferentes morfologias e propriedades térmicas. A distribuição da nanocarga de grafite neste caso pode não ser homogênea, devido à dificuldade de expansão lamelar do grafite no meio reacional.

Já o pedido de patente US20097550529, descreve o uso de microondas ou radiofrequência para a expansão do grafite intercalado. O  
25 uso de grafite intercalado como carga de partida torna o processo mais caro, visto que requer tratamento prévio do grafite visando intercalação. O processo descrito na presente invenção parte de grafite puro sem agentes de intercalação tornando o processo mais rápido e com menor custo.

Em outro trabalho Dubois et al.[M. Pluta, M. Alexandre, S. Blacher, P. Dubois, R. Jerome, *Polymer* **2001**, *42*, 9293.] estudaram também a estrutura e propriedades elétricas dos nanocompósitos PE/Grafite em rela-  
30 ção ao método de preparação. Nanocompósitos de PE de alta densidade

foram preparados via polimerização *in situ* na presença do sistema catalítico metaloceno/MAO utilizando dois diferentes tipos de grafite: (i) grafite tratado com MAO e (ii) grafite não-tratado com MAO. Os resultados mostraram que a condutividade elétrica dos nanocompósitos de PE/Grafite pode ser canalizada dependendo da metodologia empregada estando relacionada principalmente às modificações na morfologia dos nanocompósitos. O tratamento das nanopartículas de grafite com MAO representa uma etapa complexa em que a dispersão destas partículas pode não ser efetiva.

O documento CN 11250297 A descreve um processo de preparação de nanocompósitos de poliolefinas contendo partículas de grafite dispersas mecanicamente na matriz polimérica. Neste trabalho, o processamento da resina com o grafite e outras cargas segue os passos de pesagem, mistura, aquecimento e extrusão gerando um nanocomposto usado em tubulações. No entanto, é obtido exclusivamente por métodos mecânicos de processamento, sem tratamento químico do grafite e necessitando uma etapa de processamento da resina com a nanocarga após a obtenção da resina.

Por sua vez, o documento CN 11348587 A descreve um processo de preparação de material compósito de polietileno de alto peso molecular com grafite e obtido através de processamento mecânico utilizado na geração de peças caracterizadas por boas propriedades de condutividade elétrica e resistência a abrasão. Este método não se caracteriza por modificações químicas no grafite utilizado bem como interações da nanocarga com o sistema catalítico.

A presente invenção, diferente do que já foi apresentado no estado da técnica, visa obter um nanocompósito de poliolefina com alta performance através de um processo simples e de baixo custo onde a carga, nesta invenção podendo ser grafite, sofre um tratamento com ultra-som antes de ser alimentada ao reator de polimerização levando a obtenção de um nanocompósito com carga nanométrica.

### 30 Objetivos da Invenção

Em vista do exposto, constitui um objetivo da invenção o provimento de um processo simples e de baixo custo para obtenção de na-

nocompósitos de poliolefina de alta performance, o qual se baseia no tratamento prévio das partículas de carga de grafite com ultra-som, a fim de esfoliá-la e torná-la nanométricas.

#### Descrição Resumida da Invenção

5 Os objetivos da presente invenção são alcançados através de:  
- Um processo de obtenção de uma nanocarga orgânica expandida, submetendo dita carga à aplicação de ultra-som.

- Um processo de síntese de nanocompósitos de poliolefinas, compreendendo as seguintes etapas:

10 (a) expandir uma carga orgânica através da aplicação de ultra-som;

(b) alimentar um reator com a nanocarga orgânica expandida conforme a etapa (a) acima, solvente, catalisador, co-catalisador e pelo menos uma olefina; e

15 (c) proceder à polimerização *in situ*.

Este processo de síntese de nanocompósitos de poliolefinas de alta *performance* compreende uma etapa de polimerização, a qual consiste na polimerização *in situ* de uma olefina no espaçamento interlamelar de uma nanocarga orgânica (grafite expandido), de modo a se obter uma dispersão  
20 eficiente das partículas do grafite expandido na matriz polimérica, de modo a se obter uma poliolefina com propriedades mecânicas melhoradas.

O catalisador empregado no processo de polimerização do processo da presente invenção consiste em um sistema catalítico particularmente adequado para a produção de polímeros, tal como o definido na  
25 patente brasileira PI9203645-7 ou no pedido de patente brasileiro PI0503371-3.

- Um nanocompósito de poliolefina, apresentando módulo elástico ( $E'$ ) de 1000,0 a 2000,0 MPa à temperatura ambiente, que pode ser obtido pelo processo de síntese acima mencionado.

30 - Um artigo compreendendo o nanocompósito de poliolefina conforme mencionado acima ou obtido pelo processo de síntese conforme mencionado acima.

### Descrição das Figuras

O processo de preparação de nanocompósitos de poliolefinas de alta performance da presente invenção ficará melhor entendido através das figuras apresentadas, nas quais:

5 A Figura 1 representa um gráfico comparativo do Módulo de Armazenamento ( $E'$ ) em função do teor de grafite expandido dos nanocompósitos de polietileno da presente invenção. GE representa grafite expandido.

10 A Figura 2 representa um gráfico do Módulo de Armazenamento ( $E'$ ) em função do teor de grafite expandido e da temperatura, presente nos nanocompósitos de polietileno da presente invenção. GE representa grafite expandido.

A Figura 3 as micrografias da seção microtomada do nanocompósito PE-GE contendo 2,12% de GE, onde é possível observar os plateletes de GE dispersos na matriz do PE.

### 15 Descrição Detalhada da Invenção

Um primeiro objeto da presente invenção é um processo de obtenção de uma nanocarga orgânica expandida, submetendo dita carga à aplicação de ultra-som.

20 Esta carga pode ser escolhida dentre partículas de grafite, em suspensão com um solvente, tal como o n-hexano. A esta suspensão assim formada pode-se opcionalmente adicionar um organo-alumínio do tipo alquil-alumínio ou hidrocarbíl-aluminoxano selecionado dentre os alquil-aluminoxanos, os aril-aluminoxanos ou os alquil-aril-aluminoxanos com grupos alquil C1-C4, mantendo-se a mistura em forma de uma suspensão. O  
25 grafite pode estar na sua forma pura em pó.

A suspensão da carga é tratada com ultra-som a uma frequência de 20 a 80 kHz durante 20 minutos a 3 horas, formando assim uma nanocarga expandida.

30 Um segundo objeto da presente invenção é um processo de síntese de nanocompósitos de poliolefinas que compreende as seguintes etapas:

(a) expandir uma carga orgânica através da aplicação de ultra-som;

(b) alimentar um reator com a nanocarga orgânica expandida conforme a etapa (a) acima, solvente, catalisador, co-catalisador e pelo menos uma olefina;

(c) proceder à polimerização *in situ*.

5 A carga, inicialmente em suspensão com um solvente, tal como o n-hexano, pode opcionalmente ter adicionado um organo-alumínio do tipo alquil-alumínio ou hidrocarbíl-aluminoxano selecionado dentre os alquil-aluminoxanos, os aril-aluminoxanos ou os alquil-aril-aluminoxanos com grupos alquil C1-C4, mantendo a forma de uma suspensão. Dita carga pode ser  
10 obtida conforme o processo de obtenção de uma nanocarga orgânica expandida previamente descrito.

A carga pode ser escolhida dentre partículas de grafite.

A olefina é selecionada dentre etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, butadieno, isopreno, e seus  
15 copolímeros.

O catalisador é preferencialmente do tipo Ziegler-Natta, tal como o definido na patente brasileira PI9203645-7 ou no pedido de patente brasileiro PI0503371-3, daqui por diante denominado **CAT-K**.

O processo da presente invenção não exige que o grafite, inicialmente utilizado, se encontre com granulometria na ordem dos nanômetros,  
20 podendo estar no formato em pó com diâmetro médio ( $d_{50}$ ) na faixa de 5  $\mu\text{m}$  a 25  $\mu\text{m}$ , isso devido ao fato de que o processo de polimerização *in situ* da presente invenção provê a separação e dispersão das lamelas do grafite a nível nanométrico.

25 No processo de polimerização, o grafite previamente ultrasonificado com ou sem tratamento com um alquil-alumínio é adicionado no reator de aço inoxidável com solvente (meio reacional), seguido do catalisador e de um co-catalisador utilizado como ativador. Posteriormente, adiciona-se o gás olefínico ao reator e realiza-se a polimerização. O polímero é  
30 filtrado, lavado e seco.

O sistema catalítico CAT-K é, mais especificamente, um sistema catalítico que compreende um co-catalisador e pelo menos um dentre os



componentes catalíticos preparados a partir da reação de um composto orgânico de magnésio contendo oxigênio, um composto orgânico de titânio contendo oxigênio e, opcionalmente, um halogeneto de titânio e um composto orgânico de vanádio contendo oxigênio, com um agente redutor, preferencialmente halogeneto de alumínio, seguindo-se opcionalmente com um tratamento térmico dos ditos componentes catalíticos antes da adição do co-catalisador.

Uma grande variedade de monômeros olefínicos, incluídas olefinas  $C_{2-20}$ , pode ser utilizada para a obtenção dos nanocompósitos da presente invenção. 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, mais preferencialmente, homopolímeros e copolímeros constituídos por propileno e etileno, e suas misturas.

O solvente apropriado para a presente invenção é qualquer solvente orgânico volátil ou uma mistura de solventes orgânicos voláteis. Os solventes orgânicos preferencialmente indicados apresentam de 3 a 8 carbonos, como por exemplo tolueno, n-heptano, estireno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, n-octano, isopropilbenzeno, n-hexano, ciclohexeno, benzeno, 1-penteno, 2-metil-1-buteno; preferencialmente tolueno ou n-hexano.

Os nanocompósitos de poliolefinas de alta performance de acordo com a presente invenção apresentam substancial melhoria nas propriedades mecânicas em comparação com similares obtidos mediante processos convencionais de polimerização e apresentam pesos moleculares entre  $7,7 \times 10^4$  a  $30,0 \times 10^5$  g/mol.

Os nanocompósitos assim obtidos podem se apresentar na forma de pellet.

O módulo elástico ( $E'$ ) de nanocompósitos na presença de grafite expandido (GE) encontra-se na faixa de 1000,0 a 2000,0 MPa à temperatura ambiente.

Uma das concretizações preferidas do processo para o preparo de nanocompósitos de poliolefinas da presente invenção compreende as etapas de:

1. Suspensão inicial do grafite expandido. Uma suspensão de grafite expandido (GE) em hexano foi colocada no banho de ultra-som, a uma frequência de 20 a 80 kHz durante 20 minutos a 3 horas, funcionalizados ou não com um alquil-alumínio.

5                                    2. Processo de polimerização:

2.1. Purgar o reator de autoclave com fluxo de nitrogênio a temperatura entre 20 e 100°C;

2.2. Adicionar n-hexano e grafite expandido ultrasonificado, em suspensão em solvente;

10                                   2.3. Adicionar o sistema catalítico e um co-catalisador.

2.4. Adicionar o gás olefínico e o gás hidrogênio realizando a polimerização com uma temperatura que pode variar entre 20 e 100°C;

2.5. Finalmente, despressurizar o reator, recolher o material e filtrar o polímero;

15                                   2.6. Lavar com água e etanol ou metanol o produto obtido e secar em estufa até massa constante.

### Exemplos

Para melhor entendimento da invenção e das melhorias obtidas, apresentam-se a seguir alguns exemplos comparativos e exemplos de realização, os quais não devem ser considerados como limitativos do âmbito e do alcance da invenção.

#### Exemplo 1:

##### Preparação da suspensão de grafite expandido (GE)

25                                   Uma suspensão de grafite (2 a 14 g) em hexano (200 a 400 mL) é colocada no banho de ultra-som durante uma hora à temperatura ambiente. Após este período, a suspensão é adicionada diretamente no reator de polimerização.

#### Exemplo 2:

##### Modificação do grafite expandido (GE) com trietilalumínio (TEAL)

30                                   À suspensão do grafite (em torno de 2 g) em hexano é adicionado 2,5 mL de TEAL. A suspensão permanece sob ultra-som e N<sub>2</sub> durante uma hora à temperatura ambiente, e posteriormente a mesma é utilizada ime-

diatamente nas reações de polimerização do etileno. O grafite expandido (GE) funcionalizado com TEAL é denominado grafite expandido tratado (GET).

Exemplo 3:

Reação de polimerização do etileno in situ utilizando o catalisador K

5                   A reação de polimerização foi realizada em um reator de aço inoxidável Hoppes de 4 litros, o mesmo possui entrada de gases diretamente na tampa através de tubos de conexão, e possui um sistema de controle de pressão e temperatura. Inicialmente o reator é purgado com N<sub>2</sub>, e a este é adicionado 1900 mL de hexano. Após, é adicionado a solução do Cat-K (18,5 mg)  
10 e finalmente o TEAL (razão molar [Al/Ti] = 25. A temperatura é elevada para 70°C, e nesta temperatura é adicionado 5 bar de H<sub>2</sub> e 5 bar de eteno. A reação é interrompida após duas horas com a despressurização do reator e abaixamento da temperatura. O polímero é filtrado, e lavado primeiramente com acetona e depois com etanol. Posteriormente, o polímero é seco em estufa. O resultado obtido nesta reação de polimerização é mostrado na Tabela 1. Dados referentes a caracterização deste polímero são apresentados na Tabela 2.  
15

Exemplo 4:

Reações de polimerização do etileno in situ utilizando o catalisador K e grafite expandido (GE)

20                   A reação de polimerização foi realizada em um reator de aço inoxidável Hoppes de 4 litros, o mesmo possui entrada de gases diretamente na tampa através de tubos de conexão, e possui um sistema de controle de pressão e temperatura. Inicialmente o reator é purgado com N<sub>2</sub>, e a este é adicionado 1900 mL de hexano. Após, é adicionado uma suspensão do grafite expandido ultrassonificado sem o tratamento com TEAL (2,1 g). Posteriormente é adicionada uma solução do Cat-K (21,2 mg) e finalmente o TEAL  
25 (razão molar [Al/Ti] = 25. A temperatura é elevada para 70°C, e nesta temperatura é adicionado 5 bar de H<sub>2</sub> e 5 bar de eteno. A reação é interrompida após duas horas com a despressurização do reator e adição de etanol acidificado. O polímero é filtrado, e lavado primeiramente com acetona e depois com etanol. Posteriormente, o polímero é seco em estufa. O resultado obtido  
30 nesta reação de polimerização é mostrado na Tabela 1. Dados referentes a

caracterização deste nanocompósito são apresentados na Tabela 2 .

Exemplo 5:

Reações de polimerização do etileno in situ utilizando o catalisador K e grafite expandido tratado com alquil (GET)

5                   A reação de polimerização foi realizada em um reator de aço inoxidável Hoppes de 4 litros, o mesmo possui entrada de gases diretamente na tampa através de tubos de conexão, e possui um sistema de controle de pressão e temperatura. Inicialmente o reator é purgado com N<sub>2</sub>, e a este é adicionado 1900 mL de hexano. Após, é adicionado uma suspensão do gra-  
10 fite expandido ultrassonificado tratado com TEAL (GET, 2,4 g). Posteriormente é adicionada uma solução do Cat-K (19,7 mg) e finalmente o TEAL (razão molar [Al/Ti] = 50. A temperatura é elevada para 70°C, e nesta temperatura é adicionado 5 bar de H<sub>2</sub> e 5 bar de eteno. A reação é interrompida após duas horas com a despressurização do reator e adição de etanol acidificado.  
15 O polímero é filtrado, e lavado primeiramente com acetona e depois com etanol. Posteriormente, o polímero é seco em estufa. O resultado obtido nesta reação de polimerização é mostrado na Tabela 1. Dados referentes a caracterização deste nanocompósito são apresentados na Tabela 2 .

Exemplo 6:

20 Reações de polimerização do etileno in situ utilizando o catalisador K e grafite expandido (GE)

A reação de polimerização é realizada da mesma forma como foi descrita no Exemplo 4, no entanto neste caso, é utilizada uma massa de grafite expandido igual a 3,02 g. O resultado obtido nesta reação de polimerização está mostrado na Tabela 3. Dados referentes à caracterização deste nanocompósito são apresentados na Tabela 4.

Exemplo 7:

Reações de polimerização do etileno in situ utilizando o catalisador K e grafite expandido (GE)

30                   A reação de polimerização é realizada da mesma forma como foi descrita no Exemplo 4 , no entanto neste caso, é utilizada uma massa de grafite expandido igual a 14,00 g. O resultado obtido nesta reação de po-

limerização está mostrado na Tabela 3. Dados referentes à caracterização deste nanocompósito são apresentados na Tabela 4.

Tabela 1

Reações de polimerização in situ utilizando o Cat-K, GE e GET

Exemplo	Sistema catalítico	GE (g)	Cat-K (mg)	cocat. [Al/Ti]	H <sub>2</sub> (bar)	m <sub>pol</sub> (g)	GE (%)	A
Exemplo 3	CAT-K	-	18,5	25	5,0	602	-	33
Exemplo 4	CAT-K/GE	2,1	21,2	25	4,5	565	0,37	26
Exemplo 5	CAT-K/GET	2,4	19,7	50	5,0	417	0,58	21

- 5 Condições de reação: Reator de aço Hoppes (4L); T = 70°C, t = 2h, GE = grafite expandido, GET = grafite expandido tratado com TEAL, cocat = cocatalisador, m<sub>pol</sub> = massa de polímero; atividade catalítica (A) = kg de PE/g cat.; P<sub>eteno</sub> = 5 bar.

- 10 Os resultados mostram que os sistemas estudados são ativos na polimerização do etileno, sendo que os valores de atividade não variam significativamente dentro do erro experimental de 20%. A porcentagem de GE encontrada nos nanocompósitos é de 0,37 e 0,58%. Os resultados das análises das propriedades dos nanocompósitos estão mostrados na Tabela 2.

15 Tabela 2

Dados referentes à caracterização dos nanocompósitos obtidos com o Cat-K na presença do GE e GET

Exemplo	GE (%)	IF <sup>a</sup> (g/10min)	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Mod. Flexão <sup>b</sup> (MPa)	E' (MPa)
Exemplo 3	-	3,8	97.637	5,8	1.458	122
Exemplo 4	0,37	2,6	110.900	8,1	1.503	1.270
Exemplo 5	0,58	6,0	88.077	6,3	1.662	1.049

GE = grafite expandido, IF = índice de fluidez, E' = módulo de armazenamento. (a) 190°C/2,16 kg, (b) 48h

- 20 Os pesos moleculares (M<sub>w</sub>) dos nanocompósitos variam entre 88.077 e 110.900 g/mol, sendo que o PE puro apresenta o valor intermediário de peso molecular (97.637 g/mol). Estes resultados são confirmados

pelos resultados de IF, pois o PE puro apresenta um valor de 3,8 g/10 min, enquanto que os nanocompósitos contendo GE e GET apresentam valores de 2,6 e 6,0 g/10 min, respectivamente. As análises do módulo de flexão mostram que a presença do GE resulta no aumento do módulo quando comparado com o PE puro, conferindo desta forma uma maior resistência aos nanocompósitos PE-GE. As análises de DMA mostram que os nanocompósitos obtidos apresentam módulo de armazenamento aproximadamente 10 vezes superior ao encontrado para o PE puro, refletindo também, numa resistência bastante superior à encontrada para o PE.

Visando aumentar a quantidade de grafite nos nanocompósitos e desta forma, avaliar a influência do teor deste nas propriedades poliméricas, foram realizadas reações utilizando o GE sem tratamento com TEAL. Os resultados obtidos nestas reações estão mostrados na Tabela 3.

Tabela 3

Reações de polimerização in situ utilizando o Cat-K e diferentes porcentagens de GE sem tratamento com TEAL<sup>a</sup>

Exemplo	sistema catalítico	GE (g)	Cat-K (mg)	m <sub>pol</sub> (g)	GE (%)	A <sup>b</sup>
Exemplo 3	CAT-K	-	18,5	602	-	33
Exemplo 6	CAT-K/GE	3,02	18,5	271	1,11	15
Exemplo 7	CAT-K/GE	14,00	38,7	659	2,12	17

<sup>a</sup>)Condições de reação: Reator reator de aço Hoppes (4L); razão molar [Al/Ti] = 25; T = 70°C; t = 2h; P<sub>eteno</sub> = 5 bar; P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 5 bar. GE = grafite expandido, cocat = cocatalisador, m<sub>pol</sub> = massa de polímero.<sup>b</sup>)atividade catalítica (A) =

kg de PE/g cat

O uso de uma maior quantidade de GE resulta em uma diminuição da atividade quando comparado àquela obtida pelo uso somente do Cat-K. Este fator pode estar associado à presença de algum contaminante presente no GE, que nestas quantidades empregadas nas reações de polimerização, promovem a desativação parcial do catalisador. Os resultados referentes à caracterização dos nanocompósitos estão mostrados na Tabela 4.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo de obtenção de uma nanocarga orgânica expandida, caracterizada pelo fato de submeter uma carga à aplicação de ultra-som.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo  
5 fato da dita carga ser partícula de grafite.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser adicionado à dita carga um organo-alumínio do tipo alquil-alumínio ou hidrocarbíl-aluminoxano selecionado dentre os alquil-aluminoxanos, os aril-aluminoxanos ou os alquil-aril-aluminoxanos com grupos alquil C1-C4, formando uma suspensão.  
10

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a suspensão é tratada com ultra-som a uma frequência de 20 a 80 kHz durante 20 minutos a 3 horas.

5. Nanocarga orgânica expandida, caracterizada pelo fato de  
15 que é obtida pelo processo conforme definido nas reivindicações 1 a 4.

6. Processo de síntese de nanocompósitos de poliolefinas, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

(a) expandir uma carga orgânica através da aplicação de ultrassom;

20 (b) alimentar um reator com a nanocarga orgânica expandida conforme a etapa (a) acima, solvente, catalisador, co-catalisador e pelo menos uma olefina; e

(c) proceder à polimerização *in situ*.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo  
25 fato de que a carga é submetida a ultra-som em suspensão com um organo-alumínio do tipo alquil-alumínio ou hidrocarbíl-aluminoxano selecionado dentre os alquil-aluminoxanos, os aril-aluminoxanos ou os alquil-aril-aluminoxanos com grupos alquil C1-C4.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo  
30 fato de que a carga é grafite.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a nanopartícula de grafite apresenta  $d_{50}$  de 5  $\mu\text{m}$  a 25  $\mu\text{m}$ .

10. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a olefina é selecionada dentre etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, butadieno, isopreno, e seus copolímeros.

5                    11. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o solvente orgânico apresenta de 3 a 8 carbonos.

12. Nanocompósito de poliolefina, caracterizado pelo fato de apresentar módulo elástico (E') de 1000,0 a 2000,0 MPa à temperatura ambiente.

10                    13. Nanocompósito de poliolefina, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que se apresenta na forma de pellet.

14. Nanocompósito de poliolefina, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de ser obtido pelo processo conforme definido em qualquer uma das reivindicações 6 a 11.

15                    15. Artigo, caracterizado pelo fato de que compreende o nanocompósito de poliolefina conforme definido em qualquer uma das reivindicações 12 a 14, ou obtido pelo processo conforme definido em qualquer uma das reivindicações 6 a 11.



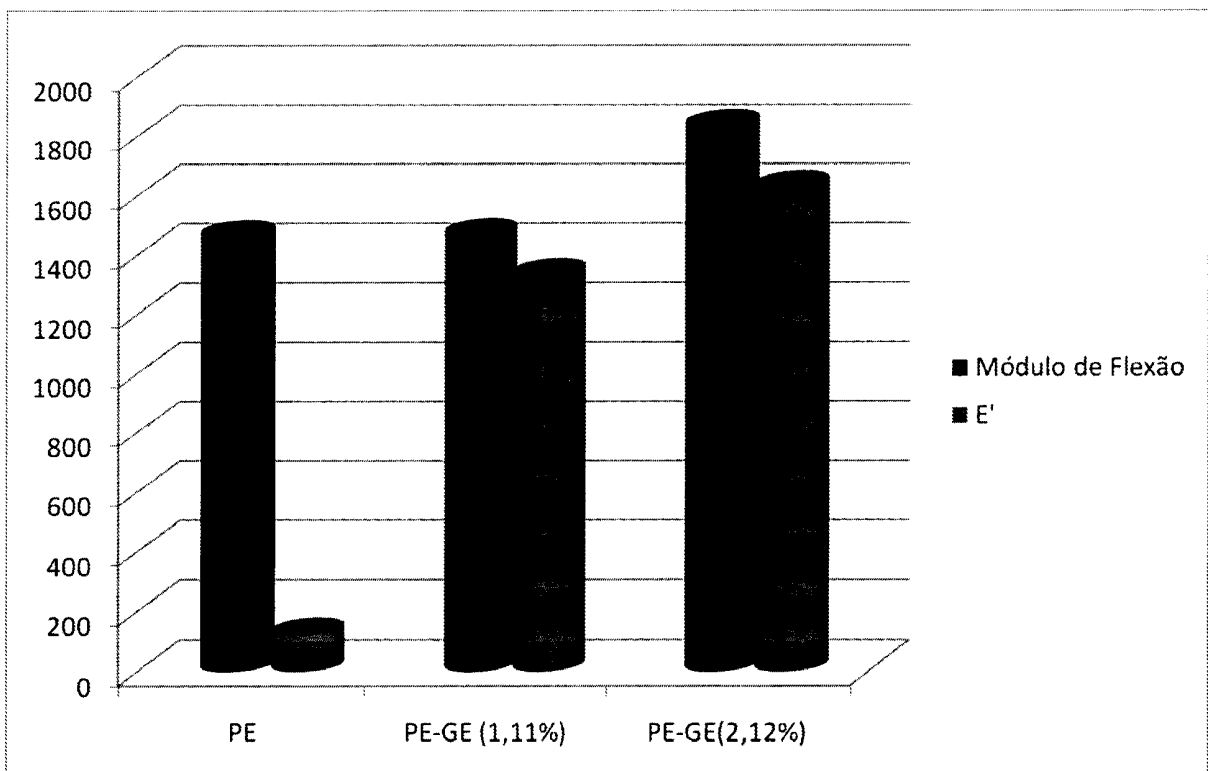


FIG. 1

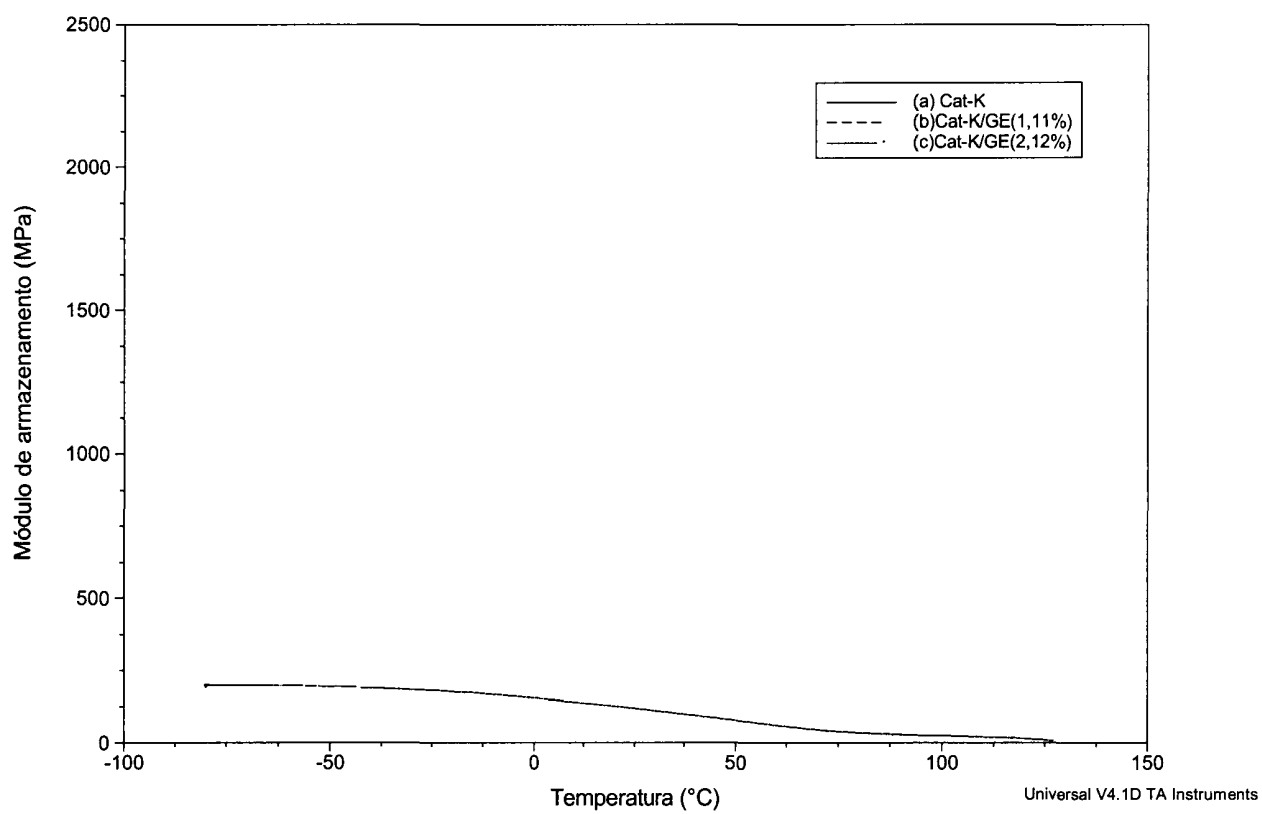


FIG. 2

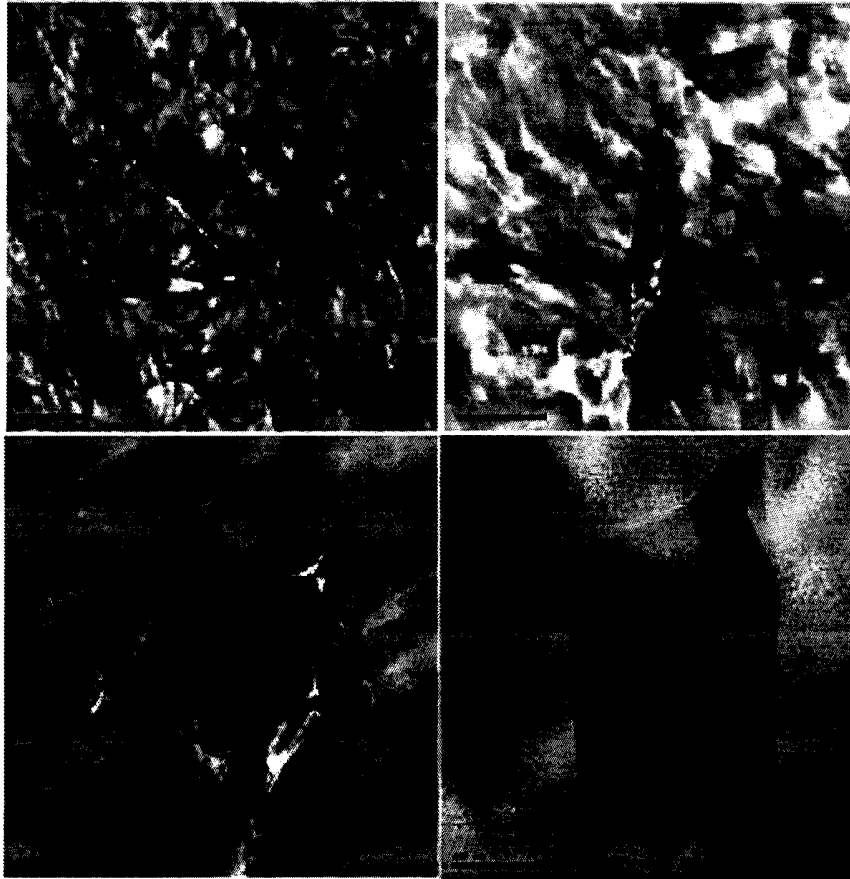


FIG. 3

## RESUMO

Patente de Invenção: "**PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UMA NANOCAR-  
GA ORGÂNICA EXPANDIDA, NANOCARGA ORGÂNICA EXPANDIDA,  
PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIOLEFINAS,  
5 NANOCOMPÓSITO DE POLIOLEFINA E ARTIGO**".

A presente invenção refere-se a um processo de síntese de nanocompósitos de poliolefinas de alta performance utilizando o processo de polimerização *in situ* de uma olefina na presença de um catalisador, tal como Ziegler-Natta e uma nanocarga orgânica previamente tratada com ultra-som e denominada de carga expandida, sendo preferencialmente grafite expandido, de modo a se obter uma poliolefina com propriedades mecânicas me-  
10 lhoradas.