



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

(21) BR 10 2012 026204-5 A2



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

(22) Data de Depósito: 11/10/2012
(43) Data da Publicação: 19/08/2014
(RPI 2276)

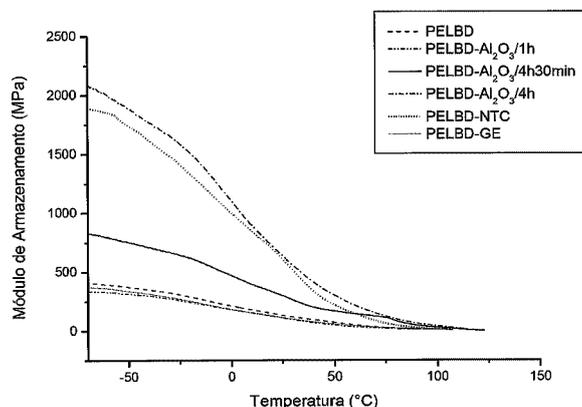
(51) Int.Cl.:
C08F 2/06
C08F 4/64
C08F 10/02
C08K 3/22
B82B 3/00

(54) **Título:** PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE, NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE E SEU USO E ARTIGOS DE MANUFATURA

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

(72) **Inventor(es):** Adriana Castro Pinheiro, Adriana Curi Ajub Casagrande, Fernando Silveira, Osvaldo de Lazaro Casagrande Junior

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE, NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE E SEU USO E ARTIGOS DE MANUFATURA. A presente invenção refere-se a um processo para preparação de nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade a partir do uso de etileno como único monômero por meio da reação de polimerização in situ, combinando um sistema catalítico tandem e uma nanocarga a fim de obter um polietileno linear de baixa densidade com propriedades mecânicas, térmicas e de barreira diferenciadas. A presente invenção refere-se também ao uso de um sistema catalítico tandem em uma reação de polimerização in situ de uma olefina, em que apenas etileno é empregado como monômero, bem como a nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade e seu uso, além de artigos de manufatura.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE, NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE E SEU USO E ARTIGOS DE MANUFATURA".

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade a partir do uso de etileno como único monômero por meio da reação de polimerização *in situ*, combinando um sistema catalítico tandem e uma nanocarga a fim de obter um nanocompósito de polietileno linear de baixa densidade com propriedades mecânicas, térmicas e de barreira diferenciadas.

DESCRIÇÃO DO ESTADO DA TÉCNICA

A catálise Tandem consiste na ação cooperativa de dois ou mais precursores catalíticos em um único reator para produzir um produto inacessível por só um catalisador [M. Frediani, C. Piel, W. Kaminsky, C. Bianchini, L. Rosi Macromol. Symp. 2006, 236, 124.] e constitui um desafio para os químicos sintéticos, visto que seu processo torna-se cada vez mais importante para a produção de novos materiais tais como copolímeros com microestrutura controlada, especialmente em termos de comprimento e distribuição de ramificações.

Este processo de combinar dois ou mais catalisadores em um mesmo reator para síntese do PELBD através da copolimerização *in situ* do etileno requer apenas o uso de um monômero, o etileno, e foi primeiramente reportada por Beach e Kission [D. L. Beach, Y. V. Kission, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1984, 22, 3027.] nos anos 80.

É sabido que no processo catalítico Tandem, uma parte do etileno é oligomerizado à olefina- α pelo uso de um catalisador específico, sendo que o oligômero obtido é copolimerizado juntamente com a outra parte do etileno para produzir, por exemplo, o PELBD (polietileno linear de baixa densidade) com o auxílio de um segundo catalisador.

Uma grande variedade de combinações de catalisadores de

metais de transição, sob diferentes condições experimentais, tem sido empregada com sucesso no processo Tandem para produzir materiais que abrangem desde o PELBD até elastômeros de polietileno de ultrabaixa densidade.

5 Em 2001, Bazan e colaboradores [Z. J. A. Komon, X. Bu, G. C. Bazan *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 1830] utilizaram a combinação de $[(C_6H_5)_2PC_6H_4C(OB-(C_6F_5)_3)O-k_2P,O]Ni(\eta^3-CH_2CMeCH_2)$ e $[(\eta^5-C_5Me_4)SiMe_2(\eta^1-NCMe_3)]TiMe_2$ (2) ativados por $B(C_6F_5)_3$ para a produção de poli[etileno-co-(1-buteno)] com alto peso molecular e distribuição de
10 peso molecular monomodal.

Em 2003, Casagrande e colaboradores [L. G. Furlan, F. A. Kunrath, R. S. Mauler, R. F. de Souza, O. L. Casagrande Jr. *J. Mol. Catal.* 2004, 214, 207] mostraram que é possível produzir diferentes tipos de polietileno ramificado utilizando a combinação dos precursores catalíticos $Tp^{Ms}NiCl$
15 ($Tp^{Ms} = HB(3\text{-mesitil-pirazolil})^3$], o qual é um catalisador altamente seletivo na oligomerização do etileno com Cp_2ZrCl_2 , que copolimeriza etileno com olefina- α , para produzir polietileno com ramificações de cadeia curta na presença de metilaluminoxano (MAO) e trimetilalumínio (TMA) como cocatalisador.

Em 2005, Bianchini e colaboradores [C. Bianchini, M. Frediani,
20 G. Giambastiani, W. Kaminsky, A. Meli, E. Passaglia *Macromol. Rapid Commun.* 2005, 26, 1218] relataram a produção de PELBD a partir do etileno, combinando catalisadores de cobalto contendo diferentes ligantes com catalisadores metallocênicos de Zr e Ti. Neste trabalho uma variedade de polietilenos ramificados, desde PELBD semicristalino a amorfo sob diferen-
25 tes condições experimentais, foi produzida.

Em 2008, Bianchini e colaboradores [C. Bianchini, G. Giambastiani, A. Meli, I. G. Rios, A. Toti, E. Passaglia, M. Frediani *Tpo. Catal.* 2008, 48, 107] estabeleceram um sistema catalítico capaz de controlar o tipo de ramificação inserido na cadeia polimérica através da pressão de eteno e o
30 tipo de ligante empregado. Neste trabalho foi produzido PELBD contendo exclusivamente ramificações etila por meio do emprego de precursores catalíticos de oligomerização $CoCl_2$ modificado com ligantes 6-organil-2-(imino)

piridina e dicloreto de bis(ciclopentadienila) zircônio (IV).

Em 2008, Toti e colaboradores [A. Toti; G. Giambastiani; C. Bianchini; A. Meli; S. Bredeau; Ph. Dubois; D. Bonduel; M. Claes Chem. Mater. 2008, 20, 3092] estabeleceram um processo visando a produção de nanocompósitos de PELBD contendo nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs) via polimerização *in situ* por combinação de $\text{CoCl}_2\text{N}_2^{\text{Th}}$ [N_2Th = 6-tienil-2-(imino)piridina]/CAT [CAT = Cp_2ZrCl_2 ; $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\text{tBuN})\text{TiCl}_2$]. No entanto, o processo é complexo, pois implica na necessidade do ancoramento do catalisador em um suporte nanométrico, e, portanto, uma etapa a mais no processo.

Em 2008, nanocompósitos de PELBD/alumina foram preparados por Praserthdam e colaboradores [C. Desharun, B. Jongsomjit, P. Praserthdam Catalysis Communications 2008, 9, 522]. Neste trabalho os nanocompósitos foram sintetizados, via polimerização *in situ*, utilizando *rac*- $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ ativado por TMA e metilaluminoxano seco (d-MAO) imobilizado na Al_2O_3 juntamente com a adição de hexeno-1.

Em 2008, Jongsomjit e colaboradores [W. Owpradit, B. Jongsomjit Materials Chemistry and Physics 2008, 112, 954.] relataram a produção de nanocompósitos de PELBD/ TiO_2 via copolimerização *in situ* do etileno/hexeno-1 empregando um catalisador metalocênico e dióxido de titânio modificado com MAO. Neste trabalho foram utilizados diferentes tipos de TiO_2 (% fase cristalino rutilo diferente da % anatásio). Os nanocompósitos exibiram boa dispersão quando observados por MET.

Diferentemente do estado da arte, no processo da presente invenção o nanocompósito é obtido *in situ* em apenas uma única etapa de polimerização de olefina, utilizando para tanto etileno como único monômero. Além disso, a presente invenção mostra que o uso de etileno como único monômero, combinado com um sistema catalítico tandem e uma nanocarga, resulta em uma reação de polimerização *in situ* comprovadamente mais simples, especialmente pelo fato de permitir um maior controle de vazão e a regulação da pressão durante o processo, e ainda dispensar a necessidade do emprego de diferentes insumos.

Ou seja, diante de tal inovação, são superadas algumas das deficiências presentes em processos conhecidos, especialmente aquelas em que o ancoramento do catalisador na nanocarga é necessário para a reação de polimerização, visto que a utilização de um único monômero elimina toda a complexidade implícita nos processos do estado da técnica (envolvendo o tratamento químico do suporte nanométrico, bem como maiores quantidades de alquil para serem dosados e solubilização do polímero).

Como resultado deste processo, nanocompósitos de PELBD de alta performance são obtidos com substancial melhoria nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, notadamente apropriados para o uso na preparação de filmes ou películas plásticas para embalagem.

OBJETIVOS DA INVENÇÃO

A presente invenção tem por objetivo um processo para a preparação de nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade que compreende uma reação de polimerização *in situ* de uma olefina, utilizando um sistema catalítico tandem e uma nanocarga, em que apenas etileno é empregado como monômero.

A presente invenção tem também por objetivo o uso de um sistema catalítico tandem e uma nanocarga, em uma reação de polimerização *in situ* de um olefina, em que apenas etileno é empregado como monômero e nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade são obtidos a partir da referida reação.

É também um objetivo da presente invenção obter nanocompósitos com substancial melhoria nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, além de apresentarem pesos moleculares entre $2,4 \times 10^5$ e $3,0 \times 10^5$ g/mol.

Outro objetivo da presente invenção é o uso de nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade na preparação de filmes ou películas plásticas para embalagem.

Por fim, é um objetivo da presente invenção obter artigos de manufatura compreendendo os revelados nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade.

BREVE DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

Os objetivos da presente invenção são alcançados pelas etapas de purgar um reator de autoclave com fluxo de um gás inerte e em seguida adicionar ao reator pelo menos um solvente orgânico, um etileno e pelo me-
5 nos um sistema catalítico tandem. Opcionalmente, adiciona-se ao reator pelo menos um cocatalisador.

Os objetivos da presente invenção são também alcançados pelo uso de um sistema catalítico tandem e uma nanocarga a fim de realizar uma reação de polimerização *in situ* de uma olefina, em que apenas etileno é
10 empregado como monômero.

A presente invenção apresenta como vantagem um processo de polimerização *in situ* simplificado com o uso de apenas etileno como monô-
mero, a fim de obter nanocompósitos de polietileno linear de baixa densida-
de e artigos de manufatura de polietileno linear de baixa densidade com pro-
15 priedades mecânicas, térmicas e de barreira diferenciadas.

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A Figura 1 representa um gráfico comparativo do módulo de ar-
mazemamento (E') em função do tipo de nanocarga presente nos nanocom-
pósitos de PELBD.

20 As Figuras 2A e 2B referem-se a micrografias da seção micro-
tomada do nanocompósito de PELBD contendo 1,6 % de nanotubo de car-
bono, onde é possível observar o nanotubo de carbono disperso na matriz
do PELBD.

25 As Figuras 3A e 3B referem-se a micrografias da seção micro-
tomada do nanocompósito de PELBD contendo 1,2 % de Al_2O_3 tratada pre-
viamente com MAO, onde é possível observar as partículas de Al_2O_3 disper-
sas na matriz do PELBD.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

30 Tal como previamente descrito, a presente invenção refere-se a
um processo para a preparação de nanocompósitos de PELBD a partir do
uso de etileno como monômero, por meio da reação de polimerização *in situ*
na presença de pelo menos uma nanocarga e pelo menos um sistema catalí-

tico tandem a fim de obter nanocompósitos com propriedades mecânicas, térmicas e de barreira diferenciadas.

Por *in situ* entende-se um processo realizado diretamente no reator, durante a polimerização, com o propósito de se obter uma dispersão eficiente e homogênea das partículas da nanocarga na matriz polimérica.

A nanocarga que pode ser utilizada no presente processo é selecionada do grupo que compreende argila do grupo da montmorilonita, grafite do tipo expandido (GE), nanotubo de carbono, alumina ou óxido de alumínio (Al_2O_3), dióxido de titânio (TiO_2), óxido de nióbio (Nb_2O_5) e misturas dos mesmos. Preferencialmente, a nanocarga utilizada no processo compreende uma quantidade suficiente de grafite do tipo expandido.

Em uma concretização preferencial, a nanocarga utilizada na presente invenção é submetida a um tratamento com ultrassom previamente à sua utilização nas reações de polimerização. A suspensão da carga em solvente orgânico é realizada em ultrassom por um período aproximado entre 1-10 horas, a uma temperatura preferencial entre 20°C e 60°C.

Opcionalmente, o tratamento em ultrassom ocorre na presença de 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, e/ou misturas de componentes preparados com o propósito de alcançar os resultados previstos na presente invenção.

Em uma concretização mais preferencial, a nanocarga utilizada na presente invenção é preparada de acordo com os ensinamentos descritos no documento de patente PI1001059-9, de titularidade da empresa Braskem S.A. e Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

O sistema catalítico utilizado na presente invenção é do tipo tandem que, por sua vez, compreende a combinação de dois ou mais catalisadores capazes de realizar a polimerização de PELBD utilizando apenas um tipo de monômero.

Em uma concretização preferencial, o sistema catalítico tandem adequado para a produção de polímeros da presente invenção compreende

pelo menos dois catalisadores contendo metais selecionados do grupo 4, 6 ou 10 da tabela periódica, sendo um catalisador responsável pela produção da olefina- α e um catalisador responsável pela produção do polímero ramificado.

De modo ainda mais preferencial, o sistema catalítico tandem
5 utilizado na presente invenção compreende um catalisador contendo um metal do grupo 10 e um catalisador metalocênico contendo um metal do grupo 4. Mais preferencialmente, o sistema catalítico tandem utilizado no processo da presente invenção compreende os precursores catalíticos $Tp^{Ms}NiCl$ e Cp_2ZrCl_2 .

10 Particularmente, o processo da presente invenção utiliza dois catalisadores de baixo custo e síntese de apenas uma etapa com alto rendimento. A utilização dos catalisadores aqui previstos resulta em um sistema catalítico tandem novo e único, o qual proporciona a produção de um polímero com propriedades mecânicas, térmicas e de barreira diferenciadas.

15 Opcionalmente, o sistema catalítico tandem empregado na etapa de polimerização compreende um cocatalisador selecionado do grupo de alquil-alumínio e hidrocarbil-aluminoxano puros ou combinados entre si.

Como exemplos de hidrocarbil-aluminoxano preferencialmente utilizados na presente invenção podem ser citados os alquil-aluminoxanos,
20 aril-luminoxanos ou alquil-aril-aluminoxanos com grupos alquil C1-C4, tal como, metil-aluminoxano e metil-aluminoxano modificados. Dentre os exemplos de alquil-alumínio preferencialmente utilizados na presente invenção podem ser citados os trialquil-alumínio e derivados de bisalquil-alumínio com grupos alquil C1-C8, tal como trimetil-alumínio, triisobutil-alumínio, cloreto de
25 dimetil-alumínio e cloreto de dietil-alumínio.

A relação entre cocatalisador à base de alumínio e catalisador adotada no processo é tal que a relação molar, definida pela relação molar entre o alumínio e os metais do grupo 4, 6 ou 10 da tabela periódica, situa-se entre 1:1 e 1:10.000, preferencialmente entre 1:50 e 1:5.000 e mais preferencialmente entre 1:200 e 1:2.000.
30

Opcionalmente, o sistema catalítico tandem é previamente diluído em solvente orgânico antes da polimerização realizada no processo da

presente invenção. Neste caso, o solvente utilizado pode ser qualquer solvente orgânico volátil puro ou uma mistura de solventes orgânicos voláteis. Preferencialmente, os solventes orgânicos apresentam de 3 a 8 carbonos, tais como o tolueno, n-heptano, estireno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, n-octano, isopropilbenzeno, n-hexano, ciclo-hexeno, benzeno, 1-penteno, 2-metil-1-buteno. Mais preferencialmente, o solvente orgânico utilizado é o tolueno ou n-hexano.

Em uma concretização do processo de polimerização da invenção, uma nanocarga previamente ultrassonificada, com ou sem tratamento com metilaluminoxano (MAO), é adicionada em um reator de aço inoxidável Parr de 100mL, previamente purgado com N₂, e já contendo 50mL de tolueno. Posteriormente, adiciona-se o etileno sob pressão entre 0,2-1,5 MPa (2-15 bar) e realiza-se a polimerização sob temperatura entre 20-100°C por um tempo entre 45-360 minutos. A reação é interrompida com a despressurização do reator e adição de etanol acidificado. O polímero é então filtrado e lavado preferencialmente com acetona e etanol, para em seguida ser seco em estufa até massa constante.

Frente às definições supracitadas, é descrito a seguir o processo revelado na presente invenção, compreendendo uma reação de polimerização *in situ* de uma olefina que utiliza um sistema catalítico tandem e uma nanocarga, em que apenas etileno é empregado como monômero.

Em uma concretização preferencial, o presente processo compreende misturar em um reator de polimerização:

- a. etileno;
- b. pelo menos um sistema catalítico tandem; e
- c. pelo menos uma nanocarga;

Mais preferencialmente, o processo da presente invenção ocorre por meio de uma reação de polimerização *in situ* de etileno que compreende as etapas de:

- a. purgar um reator de autoclave com fluxo de um gás inerte;
- b. adicionar pelo menos um solvente orgânico;
- c. adicionar pelo menos um cocatalisador;

- d. adicionar etileno, e
- e. adicionar pelo menos um sistema catalítico tandem.

As reações do processo da presente invenção podem ocorrer opcionalmente sob atmosfera de qualquer gás capaz de remover contami-
nantes de dentro do reator, com fluxo a uma temperatura que pode variar
5 entre 60-100°C. Preferencialmente, o reator é purgado com um fluxo de ni-
trogênio ou argônio.

A utilização de um cocatalisador em suspensão em solvente no
processo da presente invenção é opcional, não acarretando em prejuízos no
10 resultado alcançado.

O etileno utilizado no processo da presente invenção é adiciona-
do no reator a uma pressão entre 0,2-4 MPa (2-40 bar).

A reação de polimerização descrita na presente invenção ocorre
em temperatura que pode variar entre 20-100°C, durante um período de
15 tempo entre 5-360 minutos. Preferencialmente, a polimerização ocorre entre
30-120 minutos.

A finalização da reação de polimerização é preferencialmente fi-
nalizada por meio da despressurização do reator e adição de etanol acidifi-
cado. Em seguida, o nanocompósito de PELBD obtido é submetido à filtra-
20 gem, lavagem e secagem, utilizando técnicas amplamente conhecidas por
qualquer técnico no segmento. Preferencialmente, o nanocompósito de
PELBD é filtrado e lavado com quantidade suficiente de acetona e etanol,
seguido da etapa de secagem em estufa até massa constante.

Em outra concretização preferencial, a suspensão de nanocarga
25 é colocada em contato com o sistema catalítico tandem antes de o etileno
ser adicionado ao processo de polimerização.

O processo para preparação de nanocompósitos de PELBD re-
velado na presente invenção permite a produção de diversos tipos de nano-
compósitos que podem variar de acordo com o tipo de nanocarga utilizada; o
30 tempo de dispersão da nanocarga no ultrassom; a modificação da superfície
da nanocarga com MAO; a quantidade de nanocarga na matriz polimérica,
entre outros parâmetros.

O processo da presente invenção é particularmente vantajoso por sua simplicidade, já que, para a obtenção do nanocompósito de PELBD é necessário o uso de apenas um tipo de monômero. Além disso, diferentemente do estado da arte, o nanocompósito é obtido diretamente na reação de polimerização, eliminando assim a necessidade do processamento posterior para incorporação da nanocarga já polimerizada.

De acordo com os conhecimentos difundidos no estado da técnica, os processos mais utilizados para produção de nanocompósitos são:

a) via extrusão: o polímero já formado é colocado em uma extrusora juntamente com a nanocarga. Entretanto, verificam-se problemas técnicos quanto à alta temperatura, que pode modificar as propriedades do polímero, e ao uso deste processo, que não garante dispersão adequada da nanocarga na matriz polimérica; e

b) via solução: o polímero já formado é solubilizado em um solvente apropriado, e, após a completa solubilização, é adicionada a nanocarga, seguida de outro solvente para promover a precipitação do polímero. Entretanto, verificam-se problemas técnicos quanto ao uso de solventes (que podem causar danos ambientais e dificuldade de solubilização do polímero, promovendo a precipitação à formação de sistemas heterogêneos), e à dispersão inadequada da nanocarga na matriz polimérica (que pode ocasionar a formação de partículas em escala micrométrica, podendo servir como pontos de fratura).

Nos referidos processos do estado da técnica - extrusão e via solução - o polímero tem que ser produzido e, apenas posteriormente, ele é utilizado na preparação dos nanocompósitos. Já no processo da presente invenção, o nanocompósito é preparado diretamente no reator.

Outra deficiência dos processos conhecidos no estado da técnica é que existe a necessidade de utilização de um comonômero que, por sua vez, não é produzido no Brasil (e.g. alfa-olefina, tipicamente: buteno-1, hexeno-1 ou octeno-1); sendo que no processo revelado na presente invenção, o comonômero é produzido diretamente no reator e, portanto, torna o processo mais econômico.

Para fins de definição, cumpre esclarecer que a reação de polimerização da presente invenção pode ser entendida como copolimerização, visto que o comonomero é produzido *in situ*.

Adicionalmente, os nanocompósitos formados na presente invenção apresentam peso molecular entre $2,4 \times 10^5$ a $3,0 \times 10^5$ g/mol, além de maior resistência à ruptura e módulo de armazenamento, quando comparados com similares descritos no estado da técnica (obtidos mediante processos convencionais de polimerização).

Para melhor entendimento da invenção e dos aperfeiçoamentos obtidos, são apresentados a seguir alguns exemplos comparativos e de realização, os quais não devem ser considerados como limitativos do âmbito e do alcance da invenção.

EXEMPLO 1:

Reação de homopolimerização do etileno utilizando Cp_2ZrCl_2

A reação de homopolimerização foi realizada em um ambiente úmido estéril, um reator de autoclave, sob temperatura de 30°C e pressão atmosférica de 2 MPa (20 bar). Inicialmente foram injetados cerca de 40 mL de uma solução adequada, sob atmosfera de argônio. A solução adequada compreendia a combinação de uma primeira solução (solução de tolueno) e uma segunda solução que atua como cocatalisador (solução de metilaluminoxano - MAO). Dita dissolução foi realizada preferencialmente em uma razão molar Al/Zr de 250 (mol/mol).

O processo foi saturado com quantidade suficiente de etileno e a reação de homopolimerização foi iniciada por meio da adição de cerca de 0,25 μ mol do precursor catalítico Cp_2ZrCl_2 , o qual foi previamente diluído em quantidade suficiente de tolueno.

A solução de etileno foi injetada ao processo continuamente, mantendo a pressão do etileno constante. Decorridos aproximadamente 30 minutos de desenvolvimento da reação de copolimerização, dita reação foi interrompida com a despressurização do reator e adição de etanol acidificado. O polímero foi filtrado e lavado primeiramente com acetona e depois com etanol.

O resultado obtido nesta reação de polimerização é mostrado na Tabela 1 ilustrada mais adiante.

EXEMPLO 2:

Reação de polimerização do etileno *in situ* utilizando a combinação dos pre-
5 cursores catalíticos $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ e Cp_2ZrCl_2

As reações de copolimerização foram realizadas em um ambiente úmido estéril, um reator de autoclave, sob temperatura de 30°C e pressão atmosférica de 2 MPa (20 bar). Inicialmente foram injetados cerca de 40 mL de uma solução adequada, sob atmosfera de argônio. A solução adequada
10 compreendia a combinação de uma primeira solução (solução de tolueno) e uma segunda solução que atua como cocatalisador (solução de metilaluminoxano - MAO). Dita dissolução foi realizada preferencialmente em uma razão molar Al/Ni+Zr de 250 (mol/mol).

O processo foi saturado com quantidade suficiente de etileno e a
15 reação de copolimerização foi iniciada por meio da adição de cerca de 10 μmol do precursor catalítico $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ juntamente com 0,25 μmol do precursor catalítico Cp_2ZrCl_2 , os quais foram previamente diluídos em quantidade suficiente de tolueno.

A solução de etileno foi injetada ao processo continuamente,
20 mantendo a pressão do etileno constante. Decorridos aproximadamente 30 minutos de desenvolvimento da reação de copolimerização, dita reação foi interrompida com a despressurização do reator e adição de etanol acidificado. O polímero foi filtrado e lavado primeiramente com acetona e depois com etanol.

25 O resultado obtido nesta reação de polimerização é mostrado na Tabela 1 ilustrada mais adiante.

EXEMPLO 3:

A reação de copolimerização utilizando uma combinação dos precursores catalíticos $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ e Cp_2ZrCl_2 é realizada da mesma forma
30 como foi descrita no EXEMPLO 2, porém sob pressão atmosférica de 10 atm.

O resultado obtido nesta reação de polimerização é mostrado na

Tabela 1 ilustrada mais adiante.

EXEMPLO 4:

A reação de copolimerização utilizando uma combinação dos precursores catalíticos $Tp^{Ms}NiCl$ e Cp_2ZrCl_2 é realizada da mesma forma como foi descrita no EXEMPLO 2, porém sob uma pressão atmosférica de 5 atm.

O resultado obtido nesta reação de polimerização é mostrado na Tabela 1.

EXEMPLO 5:

10 Tratamento do grafite expandido (GE)

O grafite expandido foi submetido a um tratamento antes da utilização nas reações de polimerização. Uma determinada massa de dita nanocarga (100-500 mg) foi transferida para um tubo de Schlenk e, posteriormente, submetida a tratamento sob temperatura de 150°C sob vácuo, durante 2 horas, tendo sido o mesmo armazenado sob vácuo.

EXEMPLO 6:

Tratamento da alumina CAM9080 (Al_2O_3)

A alumina CAM9080 foi submetida a um tratamento de forma similar ao descrito no EXEMPLO 5.

20 EXEMPLO 7:

Preparação da suspensão de grafite expandido (GE)

A preparação da suspensão de grafite expandido (46,5–50,0 mg) em tolueno (10 mL) foi realizada deixando a nanocarga em banho de ultrassom durante 1 hora. Após este período, a suspensão da nanocarga foi transferida diretamente para o reator de polimerização.

EXEMPLO 8:

Preparação da suspensão de nanotubo de carbono (NTC)

A suspensão de nanotubo de carbono foi realizada de forma similar ao descrito no EXEMPLO 7.

30 EXEMPLO 9:

Preparação da suspensão de alumina CAM9080 (Al_2O_3)

A preparação da suspensão da nanocarga alumina foi realizada

de forma similar ao descrito no EXEMPLO 7.

EXEMPLO 10:

Preparação da suspensão de alumina CAM9080 (Al_2O_3)

5 A preparação da suspensão da nanocarga alumina foi realizada de forma similar ao descrito no EXEMPLO 7; porém, o tempo de permanência de dita nanocarga no banho de ultrassom foi de 4h.

EXEMPLO 11:

Preparação da suspensão da nanocarga alumina modificada com metilaluminoxano (MAO)

10 A nanocarga alumina foi dispersa em tolueno por 3 horas em banho de ultrassom. Em seguida, foram adicionados 0,9 mL de MAO (4,3 % em peso, solução de tolueno) e a suspensão permaneceu por mais 1 hora em banho de ultrassom. Na sequência, adicionou-se o catalisador metalocênico suspenso em tolueno (Cp_2ZrCl_2 , 0,25 μmol em tolueno) ficando o catalisador em contato com MAO imobilizado na alumina por 30 minutos. Imediatamente depois foi adicionado o catalisador de oligomerização ($\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$, 10 μmol s em 10 mL de tolueno) e a suspensão foi transferida para o reator de autoclave, possibilitando o início das reações de copolimerização.

EXEMPLO 12:

20 Reação de polimerização do etileno *in situ* utilizando combinação dos precursores catalíticos $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ e Cp_2ZrCl_2

25 As reações de copolimerização foram realizadas em um ambiente úmido estéril, um reator de autoclave, sob temperatura de 30°C e pressão atmosférica de 2 MPa (20 bar). Em seguida foram injetados cerca de 40 mL de uma solução adequada, sob atmosfera de argônio, bem como a nanocarga previamente tratada em ultrassom. A nanocarga utilizada foi a Al_2O_3 (exemplo 10). A solução adequada compreendia a combinação de uma primeira solução (solução de tolueno) e uma segunda solução que atua como co-catalisador (solução de metilaluminoxano - MAO). Dita dissolução foi realizada preferencialmente em uma razão molar Al/Ni+Zr de 250 (mol/mol).

30 O processo foi saturado com quantidade suficiente de etileno e a reação de copolimerização foi iniciada por meio da adição de cerca de 10

μmol do precursor catalítico $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ juntamente com $0,25 \mu\text{mol}$ do precursor catalítico Cp_2ZrCl_2 , os quais foram previamente diluídos em tolueno.

A solução de etileno foi injetada no processo continuamente, mantendo a pressão do etileno constante. Decorridos aproximadamente 30 minutos de desenvolvimento da reação de copolimerização, dita reação foi interrompida com a despressurização do reator e adição de etanol acidificado. O polímero foi filtrado e lavado primeiramente com acetona e depois com etanol.

O resultado obtido nesta reação de polimerização é mostrado na Tabela 2 ilustrada mais adiante no presente pedido de patente. Outrossim, dados referentes à caracterização deste nanocompósito são apresentados nas Tabelas 2 e 3 ilustradas mais adiante.

EXEMPLO 13:

Preparação de nanocompósitos de poliolefina por meio de polimerização *in situ* utilizando uma combinação de precursores catalíticos e grafite expandido

Para a produção de nanocompósitos utilizando grafite expandido como nanocarga, as reações de copolimerização foram realizadas em um ambiente úmido estéril, um reator de autoclave, sob temperatura de 30°C e pressão atmosférica de 2 MPa (20 bar). Inicialmente foram injetados cerca de 40 mL de uma solução adequada, sob atmosfera de argônio. A solução adequada compreendia a combinação de uma primeira solução (solução de tolueno) e uma segunda solução que atua como cocatalisador (solução de metilaluminoxano - MAO). Dita dissolução foi realizada preferencialmente em uma razão molar $[\text{Al}]/[\text{Ni}+\text{Zr}]$ de 250 (mol/mol). Em seguida, uma terceira solução contendo a suspensão de grafite expandido previamente ultrassonificada (como descrito no EXEMPLO 7) foi adicionada ao reator, tendo sido o reator saturado com etileno e a temperatura elevada para 30°C sob agitação.

Ao atingir o equilíbrio térmico, a reação de copolimerização foi iniciada por meio da adição dos precursores catalíticos $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ e Cp_2ZrCl_2 ($10 \mu\text{mol}$ de $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ e $0,25 \mu\text{mol}$ de Cp_2ZrCl_2), os quais foram previamente

diluídos em tolueno.

A solução de etileno foi injetada ao processo continuamente, mantendo constante a pressão de 2 MPa (20 bar) de etileno. A reação foi interrompida após 30 minutos com a despressurização do reator e adição de etanol acidificado. O polímero foi filtrado e lavado primeiramente com acetona e depois com etanol.

O resultado obtido nesta reação de polimerização é mostrado na Tabela 2 ilustrada mais adiante. Outrossim, dados referentes à caracterização deste nanocompósito são apresentados na Tabela 3 ilustrada mais adiante.

EXEMPLO 14:

Preparação de nanocompósitos de poliolefina por meio de polimerização *in situ* utilizando uma combinação de precursores catalíticos e nanotubo de carbono

A reação de copolimerização utilizando uma combinação dos precursores catalíticos $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ e Cp_2ZrCl_2 na presença da suspensão de nanotubos de carbono (como descrito no EXEMPLO 8) foi realizada da mesma forma como descrito no EXEMPLO 13.

O resultado obtido nesta reação de copolimerização é mostrado na Tabela 2 ilustrada mais adiante. Outrossim, dados referentes à caracterização deste nanocompósito são apresentados nas Tabelas 2 e 3 ilustradas mais adiante.

EXEMPLO 15:

Preparação de nanocompósitos de poliolefina por meio de polimerização *in situ* utilizando uma combinação de precursores catalíticos e alumina CAM9080

A reação de copolimerização utilizando uma combinação de precursores catalíticos $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ e Cp_2ZrCl_2 na presença da suspensão de alumina CAM9080 (como descrito no EXEMPLO 9) foi realizada da mesma forma como descrito no EXEMPLO 13.

O resultado obtido nesta reação de polimerização é mostrado na Tabela 2 ilustrada mais adiante. Outrossim, dados referentes à caracterização

ção deste nanocompósito são apresentados na Tabela 3 ilustrada mais adiante.

EXEMPLO 16:

5 Preparação de nanocompósitos de poliolefinas através de polimerização *in situ* utilizando uma combinação de precursores catalíticos e alumina CAM9080

A reação de copolimerização utilizando uma combinação dos precursores catalíticos $Tp^{Ms}NiCl$ e Cp_2ZrCl_2 na presença da suspensão de alumina CAM9080 (como descrito no EXEMPLO 10) foi realizada da mesma
10 forma como descrito no EXEMPLO 9.

O resultado obtido nesta reação de polimerização é mostrado na Tabela 2 ilustrada mais adiante. Outrossim, dados referentes à caracterização deste nanocompósito são apresentados na Tabela 3 ilustrada mais adiante.

15 EXEMPLO 17:

Preparação de nanocompósitos de poliolefina por meio de polimerização *in situ* utilizando uma combinação de precursores catalíticos na presença da nanocarga alumina modificada com metilaluminoxano

A reação de copolimerização utilizando uma combinação dos precursores catalíticos $Tp^{Ms}NiCl$ e Cp_2ZrCl_2 na presença da suspensão de alumina CAM9080 modificada com metilaluminoxano (como descrito no EXEMPLO 11) foi realizada da mesma forma como descrito no EXEMPLO 13.
20

O resultado obtido nesta reação de polimerização é mostrado na Tabela 1 ilustrada mais adiante. Outrossim, dados referentes à caracterização deste nanocompósito são apresentados na Tabela 3 ilustrada mais adiante.
25

Diante dos exemplos acima descritos, cumpre ressaltar que as propriedades térmicas dos materiais foram avaliadas por meio da Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) no sistema Thermal Analysis Instruments DSC-2010, a partir do qual foram obtidas as temperaturas de fusão (T_f),
30 temperatura de cristalização (T_c) e o índice de cristalinidade.

Para a realização dos estudos que motivaram o depósito do pre-

sente pedido de patente, foi utilizado o seguinte programa: (i) aquecimento de 40°C até 180°C a uma velocidade de 10°C min⁻¹, seguido de uma isoterma por 5 min a 180°C, (ii) resfriamento desde 180°C até 40°C a uma velocidade de 10°C min⁻¹, seguido de uma isoterma por 5 min a 40°C, e (iii) segundo aquecimento desde 40°C até 180°C a uma velocidade de 10°C min⁻¹, seguindo conforme descrito para o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento. As temperaturas de transição de cristalização e fusão foram obtidas no segundo ciclo de aquecimento.

O índice de cristalinidade do nanocompósito foi calculado pela razão entre o calor de fusão da amostra (ΔH_f) e o calor de fusão de um padrão de polietileno 100% cristalino ($\Delta H_f^\circ = 286,6 \text{ J/g}$; Bodor, G., *Structural investigation of polymers in: Polymer science and technology*. Ellis Horwood Series, 1991), obtidos no segundo ciclo de aquecimento da amostra, utilizando-se a equação (1) a seguir: $X = (\Delta H_f / \Delta H_f^\circ) \times 100$.

Para a avaliação das propriedades mecânicas dos nanocompósitos de poliolefina, foram preparados corpos de prova na forma de filmes. Tais filmes foram preparados em uma prensa Carver série Monarch, modelo 3710 ASTM. Os polímeros foram pré-aquecidos por 3 minutos sob temperatura de 170°C entre as chapas sem pressão e, então, foram pressionados durante 2 minutos sob 12 ton.cm⁻² na mesma temperatura. Decorrido este tempo, a pressão foi aliviada e os filmes foram resfriados até a temperatura ambiente.

Ademais, importante observar que as análises de DMA foram realizadas em um instrumento modelo Q 800 da TA Instruments operando em modo de tração. As dimensões da amostra foram de 0,15 x 7,0 x 12 mm. As medidas foram realizadas a 1 Hz. A temperatura foi elevada de -80°C a 130°C, com uma velocidade de 3°C/min. O valor do módulo de armazenamento (E') foi medido à temperatura de 23°C.

Além disso, os ensaios de tração foram realizados em um instrumento modelo Q 800 da TA Instruments operando em modo de tensão. As dimensões da amostra foram de 0,15 x 7,0 x 12 mm. As medidas foram realizadas sob temperatura de 23°C, com força de 0,0010 N, velocidade de

1%/minuto, tensão aplicada de 1% até 50% de deformação da amostra. Foram ensaiados três corpos de prova de cada amostra, ficando o erro experimental em $\pm 10\%$.

Por fim, a morfologia e dispersão dos nanocompósitos de PELBD-alumina e PELBD-NTC foram examinadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Cortes ultrafinos (~ 80 nm) cortados perpendicularmente ao sentido de fluxo na região central dos corpos de prova injetados foram obtidos em um crioultramicrotomo Leica EM UC à -120°C utilizando navalha de vidro. Os cortes foram coletados em telas de Cu de 300 mesh. As observações foram realizadas em um microscópio JEOL JEM-120 EXII TEM, com tensão de 80 kV.

A seguir são apresentadas as Tabelas 1-3 com os respectivos resultados dos testes realizados nos exemplos citados ao longo da descrição supracitada, sendo que a Tabela 2 resume os resultados dos testes das propriedades térmicas e a Tabela 3 resume os resultados dos testes mecânicos:

TABELA 1.

Resultados de polimerização do etileno usando a combinação de $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ e $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2^{\text{a}}$

| Entrada | $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$ MPa (bar) | $m_{\text{pol.}}$ (g) | A ($\times 10^3$) ^c | T_m ($^\circ\text{C}$) | X (%) ^d | ΔH_m (J g^{-1}) | T_c ($^\circ\text{C}$) |
|------------------------|---|--------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| EXEMPLO 1 ^b | 2 (20) | 1,27 | 17,0 | 138 | 62 | 168,8 | 114 |
| EXEMPLO 2 | 2 (20) | 4,64 | 37,0 | 125 | 48 | 129,5 | 108 |
| EXEMPLO 3 | 1(10) | 1,04 | 10,2 | 123 | 33 | 98,8 | 104 |
| EXEMPLO 4 | 0,5 (5) | 0,94 | 7,5 | 119 | 27 | 73,1 | 102 |

^a Condições de reação: reator Parr, 100 mL; 50 mL tolueno, 500 rpm, T ($^\circ\text{C}$) = 30, t = 30 min, pressão de C_2H_4 = 2 MPa (20 bar), $[\text{Al}]/([\text{Ni}] + [\text{Zr}]) = 250$, $[\text{Ni}] = 10 \mu\text{mol}$, $[\text{Zr}] = 0,25 \mu\text{mol}$; $x_{\text{Ni}} = [\text{Ni}]/([\text{Ni}] + [\text{Zr}])$; ^b $[\text{Ni}] = 0 \mu\text{mol}$, $[\text{Zr}] = 0,25 \mu\text{mol}$; ^c Atividade expressa em kg de PE/mol[Zr]·h; ^d Cristalinidade

calculada como $(\Delta H_f/\Delta H_{fa}) \times 100$, $\Delta H_{fa} = 286,6 \text{ J g}^{-1}$;

TABELA 2.

Reações de copolimerização *in situ* utilizando combinação dos catalisadores $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ e Cp_2ZrCl_2 , GE, NTC e Al_2O_3 ^a

| Entrada | x_{Ni} ^b | $m_{\text{pol.}}$ (g) | Carga | Carga (%) ^c | A ($\times 10^3$) ^d | T_m (°C) | X (%) ^e | T_c (°C) |
|-----------------|------------------------------|--------------------------|----------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|---------------|-----------------------|---------------|
| EXEM- PLO 8 | 0,97 | 4,64 | - | - | 37 | 125 | 48 | 108 |
| EXEM- PLO 9 | 0,97 | 3,33 | GE | 1,8 | 20 | 125 | 47 | 108 |
| EXEM- PLO 10 | 0,97 | 3,48 | NTC | 1,3 | 28 | 126 | 48 | 111 |
| EXEM- PLO 11 | 0,97 | 3,11 | Al_2O_3 / 1h | 1,5 | 24 | 126 | 53 | 111 |
| EXEM- PLO 12 | 0,97 | 3,25 | Al_2O_3 / 4h | 1,4 | 25 | 126 | 30 | 112 |
| EXEM- PLO 13 | 0,97 | 3,00 | Al_2O_3 / MAO | 1,2 | 24 | 126 | 35 | 101 |

- 5 ^a Condições de reação: reator Parr, 100 mL; 50 mL tolueno, 500 rpm, T (°C) = 30, t = 30 min., pressão de $\text{C}_2\text{H}_4 = 2 \text{ MPa}$ (20 bar), $n_{\text{Al}}/n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zr}} = 250$, $n_{\text{Ni}} = 10 \mu\text{mol}$; ^b $x_{\text{Ni}} = n_{\text{Ni}}/(n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zr}})$; ^c percentual de nanocarga calculado em função do rendimento de polímero; ^d Atividade expressa em kg de PE/ $n_{\text{Zr}} \cdot \text{h}$; ^e Cristalinidade calculada como $(\Delta H_f/\Delta H_{fa}) \times 100$, $\Delta H_{fa} = 286,6 \text{ J g}^{-1}$.
- 10

Os resultados mostram que os processos estudados são ativos na polimerização do etileno. Observa-se que a presença da nanocarga no meio reacional promove uma diminuição da atividade catalítica quando comparado ao copolímero puro, sendo este fato atribuído à formação de espécies cataliticamente inativas oriundas da interação de Cp_2ZrCl_2 com as mesmas, bem como uma maior dificuldade de coordenação do etileno ao centro metálico. Por outro lado, não se observa um efeito particular da nanocarga sobre a atividade catalítica, ficando estes valores bem próximos dentro de erro experimental.

15

20 As propriedades térmicas dos nanocompósitos determinados por

DSC apresentaram temperaturas de fusão entre 125-126°C, e cristalinidade variando de 30-53%, caracterizando assim um PELBD.

TABELA 3.

Dados referentes à caracterização dos nanocompósitos obtidos com a combinação dos precursores catalíticos $Tp^{Ms}NiCl$ e $Cp_2ZrCl_2^a$

5

| Entrada | x_{Ni}^b | T (min) | Carga | Carga (%) ^c | M_w | E' (MPa) | Módulo Young (MPa) |
|------------|------------|---------|-------------------------------------|------------------------|---------|----------|--------------------|
| EXEMPLO 8 | 0,97 | 30 | - | - | 251.873 | 134,5 | 216,1 |
| EXEMPLO 9 | 0,97 | 30 | GE | 1,7 | 299.200 | 72,4 | 172,4 |
| EXEMPLO 10 | 0,97 | 30 | NTC | 1,6 | 239.200 | 641,5 | 280,2 |
| EXEMPLO 11 | 0,97 | 60 | Al ₂ O ₃ | 1,7 | 240.357 | 113,6 | 117,9 |
| EXEMPLO 12 | 0,97 | 240 | Al ₂ O ₃ | 1,4 | - | 655,0 | - |
| EXEMPLO 13 | 0,97 | 240 | Al ₂ O ₃ /MAO | 1,2 | - | 307,0 | - |

^a Condições de reação: reator Parr, 100 mL; 50 mL tolueno, 500 rpm, T (°C) = 30, t = 30 min, pressão de C₂H₄ = 2 MPa (20 bar), nAl/nNi + nZr = 250, nNi = 10 μmols; ^b $x_{Ni} = nNi/(nNi + nZr)$; ^c percentual de nanocarga calculado em função do rendimento de polímero.

10

Os pesos moleculares (M_w) dos nanocompósitos e do copolímero puro ficaram próximos, variando de 239.200 a 299.200 g/mol. As análises de DMA mostraram um aumento no valor do módulo de armazenamento (i) quando os nanocompósitos obtidos empregam como nanomaterial o nanotubo de carbono e a alumina, (ii) quando dita nanocarga é deixada por um período de 4h no banho de ultrassom, e ainda (iii) quando previamente deixada em contato com o MAO e o precursor catalítico Cp_2ZrCl_2 totalizando um tempo de 4h30min da suspensão no banho de ultrassom (Figura 1).

15

Quando empregada a nanocarga nanotubo de carbono, os nanocompósitos obtidos apresentaram módulo de armazenamento aproxima-

damente cinco vezes superior ao encontrado para o polietileno puro.

No caso dos nanocompósitos obtidos empregando a nanocarga alumina, com o tempo de 1h da suspensão no ultrassom, não foram observadas melhorias em relação às propriedades mecânicas. Porém, no tempo de 4h o módulo de armazenamento foi aproximadamente cinco vezes superior ao encontrado para o polietileno puro, sendo que para o tempo de 4h30min com pré-tratamento da superfície da alumina com o MAO, o módulo de armazenamento mudou de 134,5 Mpa do polietileno puro para 307 MPa do nanocompósito, ou seja, duas vezes superior ao encontrado para o polietileno puro.

Nos ensaios de tensão-deformação, os filmes empregados para o ensaio não sofreram ruptura. Os resultados obtidos para o módulo de Young seguiram a mesma tendência do E', ou seja, observou-se um incremento maior para os nanocompósitos contendo NTC. Este resultado sugere a ocorrência de uma significativa transferência de carga através da interface nanotubo-matriz. O aumento no módulo de Young pode ser atribuído a um incremento no conteúdo de carga, um aumento da incorporação do comômero ou uma mudança na morfologia da carga. Nos experimentos realizados, o incremento no módulo é possivelmente devido a mudanças na morfologia de carga e possivelmente devido a uma melhor separação/dispersão dos tubos de NTC através de tratamento prévio pelo ultrassom.

A fim de caracterizar a extensão do revestimento de PELBD em torno dos nanotubos de carbono e da alumina, bem como a morfologia dos nanocompósitos PELBD-nanocarga, foram realizados estudos empregando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). As micrografias da seção microtomada dos nanocompósitos de PE-NTC e PE-alumina são apresentadas nas Figuras 2A-B e 3A-B respectivamente.

Na Figura 2A é possível observar a presença de NTCs dispersos na matriz polimérica, indicando que os NTC originais são separados em tubos individuais. Observa-se também a presença de pequenos aglomerados perfeitamente dispersos na matriz polimérica.

Na Figura 2B é possível observar um único tubo de nanotubo de

carbono disperso na matriz homogeneamente revestido pelo polietileno com largura de aproximadamente 30 nm. Esses resultados condizem com o aumento do módulo de armazenamento, observado nas análises dinâmico-mecânica e nos testes de tensão dos nanocompósitos obtidos usando nanotubo como material de reforço. Assim, a presença de tubos isolados do feixe de nanotubos de carbono pode contribuir no melhoramento de suas propriedades dinâmico-mecânicas.

Nas Figuras 3 A-B são mostradas as micrografias de MET da alumina CAM9080 pré-tratadas com MAO e Cp_2ZrCl_2 . Observa-se que a matriz de PELBD contém partículas de alumina dispersa com diâmetro médio de 50 a 160 nm.

Tendo sido descritos exemplos de concretizações preferidos, deve ser entendido que o escopo da presente invenção abrange outras possíveis variações, sendo limitado tão somente pelo teor das reivindicações apenas, aí incluídos os possíveis equivalentes.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade, caracterizado pelo fato de que compreende uma reação de polimerização *in situ* de uma olefina, utilizando um sistema catalítico tandem e uma nanocarga, em que apenas etileno é empregado como monômero.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a reação de polimerização compreende as etapas de
- purgar um reator de autoclave com fluxo de gás inerte;
 - adicionar pelo menos um solvente orgânico;
 - adicionar pelo menos um cocatalisador;
 - adicionar etileno, e
 - adicionar pelo menos um sistema catalítico tandem.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o sistema catalítico tandem compreende a combinação de dois ou mais catalisadores.
4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que os catalisadores são selecionados dos grupos 4, 6 e 10 da tabela periódica.
5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a nanocarga é selecionada a partir do grupo consistindo em argila do grupo da montmorilonita, grafite do tipo expandido (GE), nanotubo de carbono, alumina ou óxido de alumínio (Al₂O₃), dióxido de titânio (TiO₂), óxido de nióbio (Nb₂O₅) e misturas dos mesmos.
6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a nanocarga é obtida a partir da suspensão de uma carga em solvente orgânico em ultrassom por um período aproximado entre 1-10 horas, a uma temperatura entre 20°C e 60°C.
7. Processo de acordo com a reivindicação 5 ou 6, caracterizado pelo fato de que a suspensão da nanocarga é feita na presença de um orga-

no-alumínio do tipo alquil-alumínio ou hidrocarbil-aluminoxano selecionado a partir do grupo consistindo em alquil-aluminoxanos, aril-aluminoxanos ou alquil-aril-aluminoxanos com grupos alquil C₁-C₄.

5 8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende um cocatalisador dos tipos alquil-alumínio, hidrocarbil-aluminoxano puros ou combinados entre si.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que, nos cocatalisadores à base de alumínio, a relação entre cocatalisador e catalisador situa-se entre 1:1 e 1:10.000.

10 10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que o solvente é um solvente orgânico apresentando de 3 a 8 carbonos selecionados dentre tolueno, n-heptano, estireno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, n-octano, isopropilbenzeno, n-hexano, ciclo-hexeno, benzeno, 1-penteno, 2-metil-1-butenos e misturas dos
15 mesmos.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o etileno é adicionado no reator a uma pressão entre 0,2-4 MPa (2-40 bar).

20 12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que a reação de copolimerização ocorre em temperatura que pode variar entre 20-100°C, durante um período de tempo entre 5-360 minutos.

25 13. Nanocompósito de polietileno linear de baixa densidade, caracterizado pelo fato de que é obtido pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 12.

14. Nanocompósito de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que apresenta pesos moleculares entre 2×10^5 e $3,0 \times 10^5$ g/mol.

30 15. Nanocompósito de acordo a reivindicação 13 ou 14, caracterizado pelo fato de que apresenta módulo de armazenamento cinco vezes superior a um polietileno puro.

16. Uso do nanocompósito como definido em qualquer uma das reivindicações 13 a 15, caracterizado pelo fato de que é na preparação de filmes ou películas plásticas para embalagem.

5 17. Artigo de manufatura, caracterizado pelo fato de que compreende os nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade como definidos em qualquer uma das reivindicações 13 a 15.

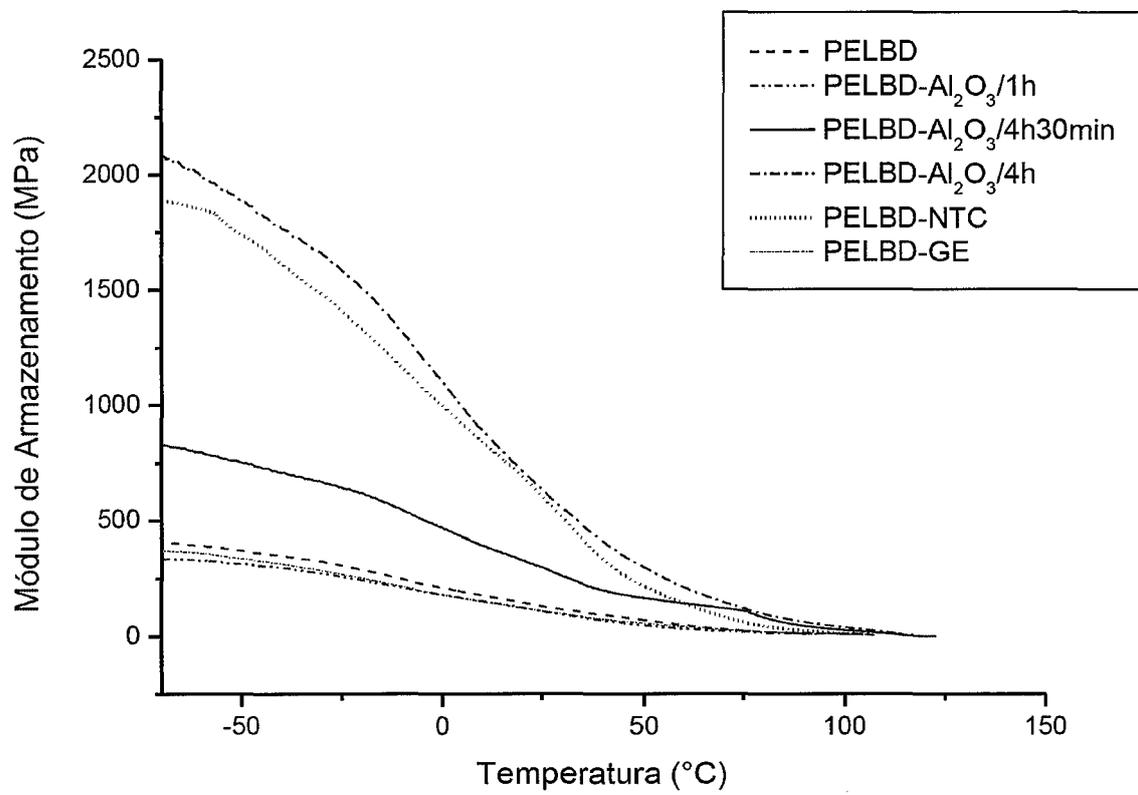


FIGURA 1

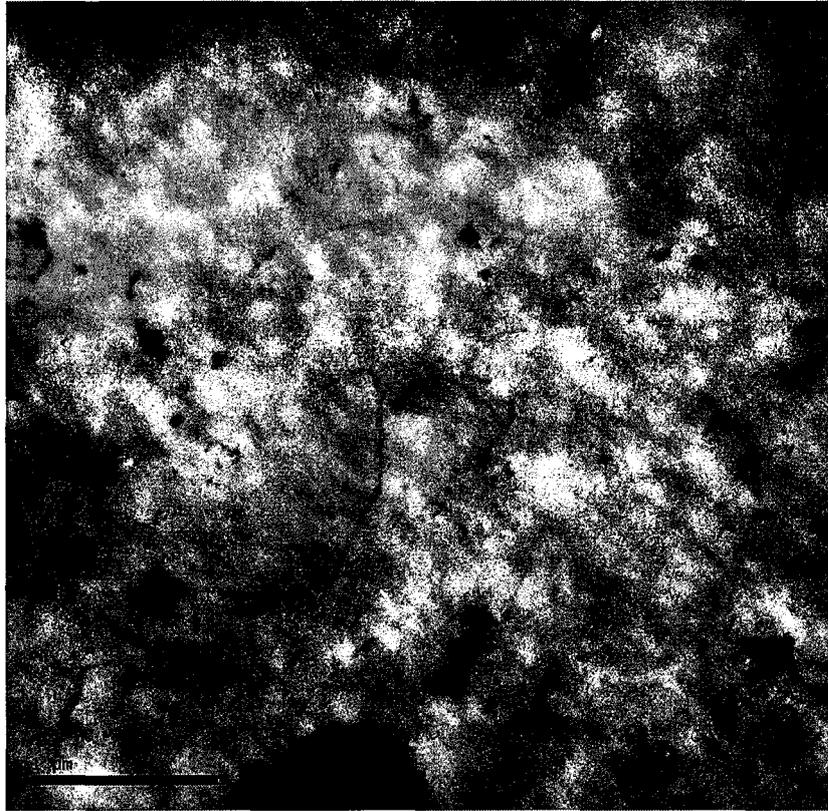


Figura 2A

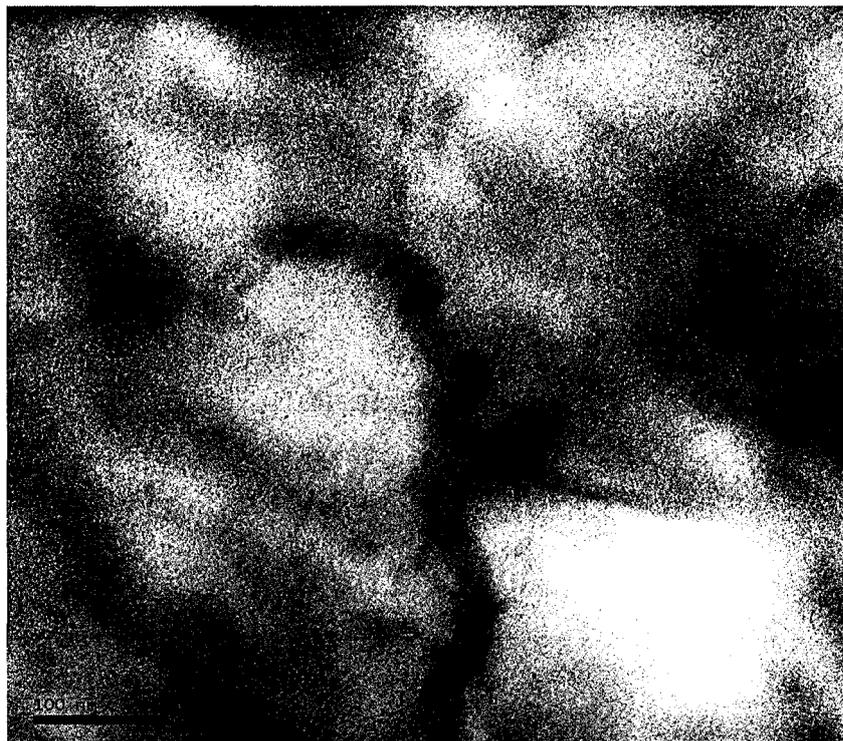


Figura 2B

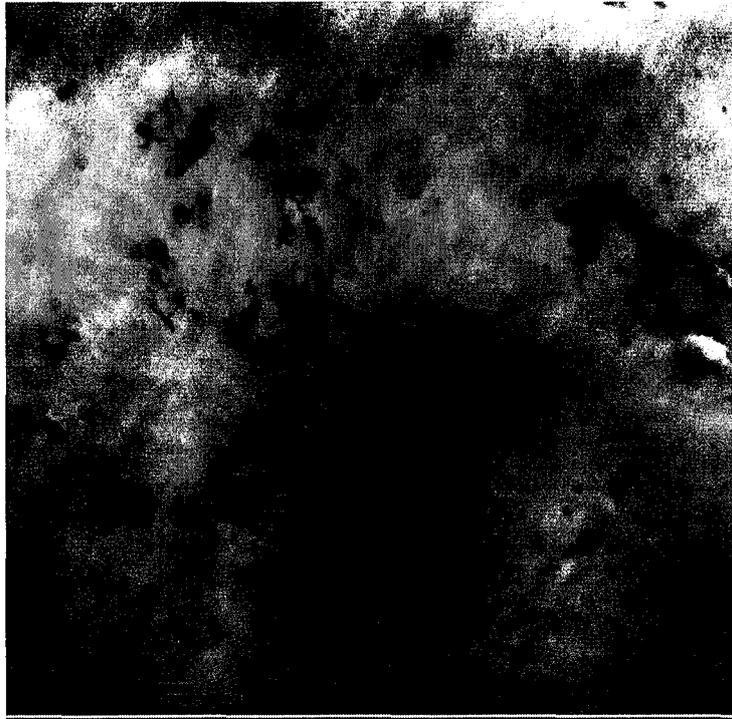


Figura 3A



Figura 3B

RESUMO

Patente de Invenção: "**PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE NANO-
COMPÓSITOS DE POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE, NA-
NOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE E
5 SEU USO E ARTIGOS DE MANUFATURA**".

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade a partir do uso de etileno como único monômero por meio da reação de polimerização *in situ*, combinando um sistema catalítico tandem e uma nanocarga a fim de
10 obter um polietileno linear de baixa densidade com propriedades mecânicas, térmicas e de barreira diferenciadas.

A presente invenção refere-se também ao uso de um sistema catalítico tandem em uma reação de polimerização *in situ* de uma olefina, em que apenas etileno é empregado como monômero, bem como a nano-
15 compósitos de polietileno linear de baixa densidade e seu uso, além de artigos de manufatura.