



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

(11) (21) **PI 0503777-8 A**

(22) Data de Depósito: 15/07/2005  
(43) Data de Publicação: **06/03/2007**  
(RPI 1887)



(51) Int. CI<sup>7</sup>.:  
C08K 3/34  
C08K 9/04  
B82B 3/00

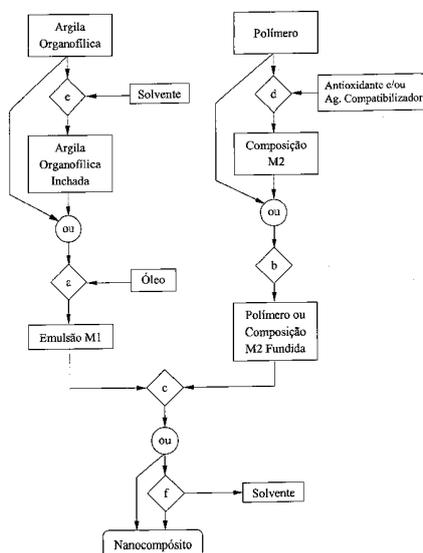
(54) Título: **PROCESSO PARA O PREPARO DE NANOCOMPÓSITOS, E, NANOCOMPÓSITOS**

(71) Depositante(s): Braskem S.A. (BR/BA) , Universidade Federal do Rio Grande do Sul (BR/RS)

(72) Inventor(es): Susana Alcira Liberman, Luciana Portal da Silva, Tarcisio Pelegrini Junior, Ronilson Vasconcelos Barbosa, Raquel Santos Mauler

(74) Procurador: Momsen, Leonardos & Cia

(57) Resumo: "PROCESSO PARA O PREPARO DE NANOCOMPÓSITOS, E, NANOCOMPÓSITOS". A presente invenção diz respeito primeiramente 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 promove dispersão mais eficiente das partículas de silicatos organofílicos na matriz polimérica, resultando em um produto com propriedades mecânicas, térmicas e de barreira melhoradas, enquanto mantendo boas propriedades óticas. O produto nanocompósito obtido por meio do processo aqui descrito e reivindicado constitui portanto um segundo aspecto da presente invenção.





## “PROCESSO PARA O PREPARO DE NANOCOMPÓSITOS, E, NANOCOMPÓSITOS”

### **CAMPO TÉCNICO**

5 A presente invenção diz respeito primeiramente 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 promove dispersão mais eficiente das partículas dos silicatos organofílicos na matriz polimérica, resultando em um produto com propriedades mecânicas, térmicas e de barreira melhoradas, enquanto mantendo boas propriedades óticas.

### **FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO**

15 A nanotecnologia representa uma disciplina atual e em grande desenvolvimento. Um de seus campos de aplicação consiste na preparação de materiais, comumente denominados nanocompósitos, nos quais a interação entre os componentes ocorre em escala nanométrica ou molecular.

Os nanocompósitos são materiais híbridos em que um dos componentes serve de matriz, onde encontram-se dispersas as partículas do segundo componente, de natureza orgânica ou inorgânica e de dimensões nanométricas, comumente chamadas de nanopartículas ou nanocargas.

20 Os materiais assim obtidos apresentam propriedades diferenciadas, encontrando aplicação nas mais diversas áreas tecnológicas, tais como catálise, eletrônica, dispositivos magnéticos, tintas e revestimentos.

25 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 sinergia existente entre os diferentes componentes empregados.

Os estudos da preparação e caracterização dos nanocompósitos e as interações e efeitos que ocorrem a nível molecular têm sido explorados

na tentativa de se obter materiais aperfeiçoados e melhor orientados para a aplicação a que se destinam.

5 Conforme a aplicação pretendida, podem ser empregados diversos tipos de cargas que diferem entre si, por exemplo, nas propriedades morfológicas, na resistência térmica ou na reatividade química. Entre as cargas mais comumente utilizadas em nanocompósitos de matriz polimérica encontram-se as argilas e os silicatos de morfologia lamelar ou laminar, os carbonatos, os sulfatos, os alumino-silicatos e os óxidos metálicos.

10 As partículas de dimensões nanométricas são geralmente hidrofílicas e, antes de serem dispersas na matriz polimérica, usualmente de caráter hidrofóbico, precisam ser modificadas para que se tornem compatíveis com os polímeros.

15 Para aumentar a compatibilidade química entre as cargas inorgânicas e a matriz polimérica, e assim promover melhor dispersão dos componentes, são empregados agentes capazes de modificar quimicamente a estrutura das cargas inorgânicas e/ou da matriz polimérica. Deste modo, a interação entre os componentes é aprimorada, seja através da inserção prévia de um monômero hidrofílico na cadeia polimérica ou da passivação orgânica da superfície das nanopartículas inorgânicas. Neste sentido, poliolefinas  
20 modificadas com grupos polares são usadas como agentes compatibilizadores em composições de polímeros de olefina contendo nanocargas.

25 A mistura entre os componentes do nanocompósito pode ser obtida por simples intercalação, que consiste na inserção do polímero em espaços vazios da estrutura do sólido inorgânico. Estes espaços vazios são denominados galerias interlamelares e podem ser ampliados através do uso prévio de substâncias específicas, denominadas agentes de expansão ou inchamento.

Por outro lado, para que ocorra a adequada mistura entre as nanopartículas e a matriz polimérica do compósito procura-se obter a

esfoliação das partículas de cargas inorgânicas lamelares, tais como as argilas, que consiste na sua delaminação total ou parcial alcançada pela transformação química de sua estrutura, a qual passa a ser organofílica, seguida de agitação mecânica e/ou aplicação de ultra-som. A transformação química tem por objetivo modificar a polaridade das argilas, deste modo aumentando o espaçamento existente entre as camadas lamelares das mesmas por meio do efeito da expansão e facilitando a posterior esfoliação.

Uma numerosa quantidade de patentes e publicações, descrevendo o uso de argilas intercaladas na preparação de nanocompósitos, é encontrada no estado da técnica.

O documento US 2003/0232912, por exemplo, descreve o uso de um agente intercalador selecionado do grupo consistindo em éster de ácido carboxílico hidróxi-substituído, amida, amida hidróxi-substituída e poliolefinas oxidadas na produção de nanocompósitos de poliolefina, obtidos através da mistura em estado fundido de poliolefina, argila e o agente intercalador.

Por sua vez, o documento WO 2004/041721 refere-se a um processo de preparação de um nanocompósito de poliolefina que compreende a mistura em estado fundido de poliolefina, nanopartículas e um tensoativo não iônico. Nesse processo, o tensoativo não iônico intercala e esfolia a nanopartícula e dispersa a mesma sobre a matriz de poliolefina, para formar o nanocompósito.

Uma forma melhorada de aumentar a dispersabilidade das nanopartículas sobre a matriz polimérica pode ser vista na patente US 6.462.122. Nesta, um material composto de camadas, como por exemplo a argila, é posto primeiramente em contato com um agente de espaçamento iônico (cátions). Simultaneamente, ou após esse primeiro contato, um intercalante composto de um oligômero de poliolefina fundido ou um intercalante de polímero de poliolefina fundido é adicionado ao material em

camadas, intercalado com íon ônio para a formação de um concentrado. Segundo essa patente, o composto formado por tal processo, ou o mesmo esfoliado, pode ser facilmente dispersado, homoganeamente e uniformemente, sobre uma matriz polimérica, o que garante novas propriedades na resistência dos materiais.

5 Similarmente, a patente US 6.407.155 propõe a preparação de materiais laminares intercalados através de uma reação com um agente de acoplamento junto com a intercalação de um agente compatibilizante/espacamento íon ônio, o que cria um material laminar que é reagido através de um agente de ligação na porção do grupo -OH e intercalado com íon ônio. O material é, em seguida, intercalado com um oligômero ou polímero inserido nas galerias do material laminar.

10 Uma outra maneira de aumentar a dispersão das partículas consiste no uso de uma mistura de argilas. Conforme pode ser visto na patente US 6.391.449, o uso de mais de uma argila, durante o processamento em estado fundido com um polímero, aperfeiçoa a delaminação das partículas, o que acarreta uma melhor dispersão das mesmas.

20 A esfoliação das partículas da carga inorgânica para a preparação de nanocompósitos, segundo a patente US 6.271.298, é facilitada submetendo-se a argila a um tratamento prévio de superfície, com moléculas orgânicas carregadas negativamente.

25 Da mesma forma, com o objetivo de proporcionar uma dispersão de filossilicatos naturais e argilas hidrofílicas em diferentes polímeros, um tratamento de superfície é proposto no documento US 2004/0214921. Os nanocompósitos de polímero-filossilicato descritos nessa invenção são obtidos através da absorção de um tensoativo polimérico em uma superfície de um 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.

Conforme mencionado anteriormente, em composições de nanocompósitos poliméricos, sendo a argila polar e inorgânica e, portanto, incompatível com o polímero não-polar e orgânico, existe a necessidade de  
5 aumentar a compatibilidade e dispersão da argila dentro da matriz polimérica.

Neste sentido, encontram-se no estado da técnica diversos documentos descrevendo uma grande variedade de dispersantes compatibilizadores. Em especial, o documento WO 2004/085534 propõe o uso de um peróxido de polímero de olefina como agente de dispersão que,  
10 além de aumentar a afinidade química entre os componentes, intensifica a nucleação do material polimérico olefínico, aprimorando as propriedades mecânicas do nanocompósito.

O pedido de patente EP 1 408 077, por sua vez, propõe uma composição compreendendo uma poliolefina com grupos funcionais, preparada diretamente pela polimerização de monômeros de olefina com comonômeros, compreendendo grupos funcionais usando-se um catalisador de sítio único, associada a uma carga com dimensões nanométricas e, opcionalmente, uma matriz polimérica. A referida poliolefina contendo grupos funcionais atua como agente compatibilizador, proporcionando  
15 propriedades melhoradas à composição polimérica.  
20

Uma argila intercalada por um composto orgânico tendo uma porção não-polar unida a uma porção polar é revelada na patente US 6.500.892. Nela é sugerido o uso de um oligômero de isopreno saturado que simula a estrutura básica ou partes da estrutura da cadeia principal de hidrocarboneto de homopolímeros e copolímeros de propileno e de etileno.  
25 Assim, a porção não-polar tende a ser compatível com tais polímeros, especialmente copolímeros de propileno e etileno. Por outro lado, a porção polar tende a ter uma afinidade com as partículas de silicato da argila, deste modo aumentando a compatibilidade do polímero com a argila esfoliada.

O documento US 2004/0220305 descreve um método para a produção de uma composição de um silicato organofílico concentrado pela combinação de uma suspensão aquosa ou uma torta úmida de filtro de um silicato organofílico com um monômero, um oligômero ou um polímero cujo objetivo é deslocar a água associada às partículas do silicato organofílico. Nesse método, o monômero, oligômero ou polímero desloca fisicamente a água dos aglomerados de argila na suspensão ou torta de filtro, o que reduz o tempo e a quantidade de energia despendida na secagem das partículas de silicato organofílico antes de processamentos adicionais.

## 10 **SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

A presente invenção diz respeito primeiramente 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 promove dispersão mais eficiente das partículas dos silicatos organofílicos na matriz polimérica, resultando em um produto com propriedades mecânicas, térmicas e de barreira melhoradas, enquanto mantendo boas propriedades óticas.

O produto nanocompósito obtido por meio do processo aqui descrito e reivindicado constitui portanto um segundo aspecto da presente invenção.

## 20 **DESCRIÇÃO DA FIGURA**

O relatório é complementado pela Figura 1, que apresenta um fluxograma representativo das etapas constituintes do processo aqui descrito e reivindicado.

## 25 **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

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

(a) adicionar um óleo a uma argila organofílica, com agitação, de modo a se obter uma emulsão **M1**;

(b) separadamente, aquecer um polímero até pelo menos o seu ponto de fusão; e

(c) misturar a emulsão **M1** ao polímero fundido.

5 Opcionalmente, o polímero da etapa (b) poderá ser previamente misturado a um anti-oxidante e/ou um agente compatibilizador (etapa (d)), com agitação, de modo a se obter uma composição **M2**, a qual será posteriormente misturada à emulsão **M1**, conforme a etapa (c).

10 Mais ainda, um solvente poderá opcionalmente ser adicionado à argila organofílica anteriormente à etapa (a) de modo a promover o seu inchamento (etapa (e)). Neste caso, uma etapa adicional (f) referente à remoção do solvente deverá ser executada após a etapa (c).

A argila organofílica empregada no preparo do nanocompósito da presente invenção consiste em um filossilicato modificado superficialmente com um tensoativo orgânico ou qualquer outra argila de caráter organofílico obtida por outros processos descritos no estado da técnica. O processo da presente invenção não exige que a argila organofílica inicialmente utilizada se encontre com granulometria na faixa nanométrica, uma vez que o processo da presente invenção é capaz de esfoliar e dispersar as partículas da argila a nível nanométrico. Entende-se por partículas nanométricas aquelas que possuem 15 dimensões com ordem de grandeza na faixa de  $10^{-9}$  m. A argila deve ser utilizada em proporções tais que resulte em um teor na faixa de 0,2 a 10% em peso, preferencialmente 0,5 a 7% em peso, com base no peso total do nanocompósito final obtido. 20

O solvente apropriado para a etapa (e) da presente invenção é 25 qualquer solvente orgânico volátil ou uma mistura de solventes orgânicos voláteis, de forma que apresente igualmente relativa afinidade com a carga inorgânica e com a matriz polimérica do nanocompósito. Os solventes preferencialmente indicados podem ser um ou mais solventes polares, tais como cetonas, aldeídos, álcoois, ésteres, éteres, aminas e compostos organo-

halogenados, bem como substâncias contendo duas ou mais dentre estas funções químicas, como por exemplo, hidróxi-ésteres ou ésteres-halogenados. Mais preferencialmente, são utilizadas cetonas ou ésteres de 3 a 8 carbonos, como por exemplo, propanona, metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona, acetato de etila e acetato de butila. A volatilidade do solvente empregado garantirá facilidade quando de sua remoção na etapa (f) do processo pleiteado. A quantidade empregada do solvente deve ser a suficiente para promover o inchamento da argila. Usualmente, utiliza-se de 2 a 30g de solvente/g de argila.

O óleo adicionado à argila ou à argila previamente inchada com o solvente deve possuir viscosidade na temperatura de operação na faixa de 20 a 600cP, preferencialmente de 100 a 200cP, de modo a promover um cisalhamento adequado ao processo da presente invenção e, adicionalmente, formar uma emulsão estável, de boa processabilidade e de fácil dosagem. Os óleos adequados à realização da presente invenção podem ser apolares ou polares e incluem, entre outros, os óleos minerais, bem como oligômeros, do tipo polietileno-glicol, polipropileno-glicol e poliolefinas, tais como polietilenos, polipropilenos e poliisobutilenos de baixo peso molecular. De todo modo, o óleo deve se encontrar no estado líquido e possuir a viscosidade desejada na temperatura de operação, apresentando preferencialmente temperatura inicial de solidificação inferior à temperatura ambiente. A quantidade de óleo deve idealmente variar entre 0,2 e 12% em peso, mais preferencialmente entre 0,5 e 6% em peso, com relação ao peso total do nanocompósito.

A agitação utilizada nas etapas (a) e (d) é preferencialmente realizada em condições vigorosas. Qualquer tipo de sistema de agitação pode ser utilizado, desde que promova a mistura com a intensidade necessária.

Uma grande variedade de polímeros pode ser empregada 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, copolímeros polares como EVA, elastômeros

como poli-isobutileno, poli-isopreno, SBR, SBS, poliésteres como PET, poli(ácido láctico) e poli(hidróxi alcanóatos), além de poliestireno, PVC, ABS e poliamidas.

5 Agentes compatibilizadores, tal como o polipropileno enxertado com anidrido maleico, são opcionalmente misturados ao polímero para aumentar a compatibilidade química da matriz polimérica com as partículas de argila, na proporção de 0 a 30% em peso, preferencialmente 0 a 15% em peso, com base no peso total do nanocompósito obtido.

10 A temperatura nas etapas anteriores à fusão do polímero deve ser idealmente próxima à temperatura ambiente. No entanto, é possível conduzir o presente processo em outras temperaturas, desde que se mantenha as propriedades dos meios e, conseqüentemente, a estabilidade dos componentes e suas misturas.

15 As etapas (b), (c) e (f) do processo da presente invenção podem ser realizadas através de qualquer tipo de operação e com qualquer equipamento adequados para mistura de polímeros fundidos e remoção de solvente. Idealmente, estas etapas são realizadas em uma extrusora, de modo que o polímero ou a composição **M2** é alimentado com o auxílio de um dosador de sólidos na parte inicial da extrusora, onde ocorre a fusão referente  
20 à etapa (b). Em seguida, a emulsão **M1** é introduzida por meio de uma bomba dosadora de líquidos na zona de homogeneização da extrusora, possibilitando a mistura com o polímero ou **M2**, prevista na etapa (c). Finalmente, na etapa (f), o solvente opcionalmente utilizado na etapa (e) para inchar a argila é removido na zona de degasagem da extrusora com a ajuda de uma bomba de  
25 vácuo. Após a extrusão, o material é peletizado para posterior injeção.

## **EXEMPLOS**

Para permitir uma melhor compreensão da presente invenção e demonstrar claramente os avanços técnicos obtidos, são agora apresentados os resultados dos Exemplos, compreendendo nanocompósitos obtidos por meio do

processo de produção aqui descrito e reivindicado, e Exemplos Comparativos, nos quais foram empregadas algumas das condições antecipadas pelo estado da técnica.

5 No preparo dos Exemplos que ilustram a presente invenção foi utilizada a seguinte metodologia:

O homopolímero de propileno (ou copolímero heterofásico de propileno) foi misturado fisicamente a 25°C com anti-oxidante Irganox B215 e opcionalmente com polipropileno enxertado com anidrido maleico como agente compatibilizador em misturador mecânico por 15 minutos, obtendo-se  
10 a mistura **M2**.

Separadamente, uma emulsão **M1** foi preparada a 25°C segundo o processo da presente invenção. A partir da argila organofílica (30g) foi realizada a adição opcional do solvente em quantidade suficiente para promover o inchamento da argila (etapa (e)). Posteriormente, foi realizada a  
15 adição de óleo (etapa (a)), também a 25°C, sendo a emulsão obtida com o auxílio de agitação mecânica cisalhante por 15 minutos.

A mistura de **M1** com **M2** foi processada em extrusora de rosca dupla reativa Haake, Rheomex PTW 16/25, L/D=25, utilizando o perfil de temperatura (Zonas 1 a 6= 175, 180, 180, 185, 185 e 190°C), da seguinte  
20 forma:

A alimentação da mistura contendo o polímero **M2** na extrusora foi realizada com o auxílio de um dosador de sólidos, cuja velocidade de dosagem foi a de 0,5g/min. A introdução da emulsão contendo a argila **M1** na extrusora foi realizada com o auxílio de uma bomba dosadora  
25 de líquidos, cujo fluxo de dosagem variou de acordo com a quantidade de material a ser processado, através de um orifício localizado na zona de homogeneização, sendo misturada à **M2** já fundida. Para a retirada do solvente, utilizou-se uma bomba de vácuo, introduzida à zona de degasagem. Após a extrusão, o material foi peletizado, para posterior injeção.

Com o objetivo de comparar o efeito gerado por alguns dos componentes opcionalmente utilizados no preparo dos nanocompósitos da presente invenção, algumas misturas foram processadas sem a adição do agente compatibilizador (polipropileno enxertado com anidrido maleico) ou sem o uso do solvente no preparo da argila.

Adicionalmente, um teste (Exemplo comparativo C1) foi conduzido conforme metodologia usualmente encontrada no estado da técnica, no qual a argila previamente inchada com o solvente foi misturada ao polipropileno tratado com anti-oxidante e polipropileno enxertado com anidrido maleico, sendo a mistura obtida previamente secada e triturada antes de ser alimentada à extrusora.

Para a composição dos Exemplos Comparativos, alguns ensaios adicionais foram realizados utilizando-se todos os componentes essenciais da presente invenção, porém introduzindo-se algumas modificações no processo, tal como descrito a seguir:

A argila inchada em solvente e misturada com o óleo foi adicionada ao polipropileno previamente tratado com o anti-oxidante e o polipropileno enxertado com anidrido maleico. A mistura obtida foi posteriormente secada com o uso de uma bomba de vácuo para retirada do solvente, triturada e só então alimentada à extrusora com o auxílio de um dosador de sólidos. Após extrusão, o material foi peletizado para posterior injeção.

Em todos os Exemplos e Exemplos Comparativos que empregaram o solvente para inchar previamente a argila, a relação utilizada foi de 11g de solvente/g de argila.

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos preparados nos Exemplos e Exemplos Comparativos foram avaliadas a partir de corpos de prova injetados e seguindo-se as seguintes normas/ metodologias:

1) Rigidez: A rigidez do nanocompósito foi avaliada medindo-

se o Módulo de Flexão de acordo com o método ASTM D-790.

- 2) Índice de fluidez: O índice de fluidez (IF) do nanocompósito foi determinado conforme método ASTM D-1238L.
- 3) Resistência ao impacto: A resistência ao impacto Izod foi medida conforme o método ASTM D-256 a 23°C.
- 4) Tração: O alongamento no escoamento e no ponto de ruptura e a tensão no escoamento foram medidos de acordo com o método ASTM D-638.

As propriedades térmicas dos nanocompósitos obtidos foram determinadas por calorimetria diferencial de varredura efetuada em um sistema Thermal Analysis Instruments (DSC), utilizando-se as seguintes condições: intervalo de temperatura de 30 a 200°C, taxa de aquecimento de 10°C/min e isoterma de 5 min.

Os resultados dos testes acima referidos são mostrados na TABELAS 1, 2 e 3. A Tabela 1 representa os Exemplos elaborados utilizando-se um homopolímero de propileno, a Tabela 2 refere-se aos Exemplos conduzidos com copolímero heterofásico de propileno e a Tabela 3 apresenta os resultados obtidos para os Exemplos Comparativos.

Os componentes mencionados nas referidas Tabelas correspondem aos seguintes produtos:

PP1: Homopolímero de propileno na forma de grânulos porosos e índice de fluidez de 3,5g/10min;

PP2: Copolímero heterofásico de propileno com borracha eteno-propeno, índice de fluidez de 6,0 g/10min e teor de eteno de 8,5%;

Polybond 3150: Agente compatibilizante - Fornecedor: Crompton - Polipropileno enxertado com anidrido maleico, com índice de fluidez de 5,0g/10min;

Argila Cloisite 15A: Argila organofílica obtida a partir de uma montmorilonita natural modificada com sal de amônio quaternário (Fornecedor: Southern Clay Products), umidade de 0,5% em peso, e distribuição de tamanho de partículas: 10% menor do que  $2\mu$ , 40% entre 2 e  $6\mu$ , 40% entre 6 e  $13\mu$ , e 10% maior do que  $13\mu$ ;

MEC: Metil etil cetona, com ponto de ebulição de  $72,1^{\circ}\text{C}$  e densidade de  $0,95\text{g/cc}$ ;

PPG: Polipropileno glicol com peso molecular de  $1000\text{g/mol}$ , viscosidade ( $25^{\circ}\text{C}$ ) de  $190\text{cP}$ , densidade de  $1,005\text{g/cc}$  e temperatura inicial de solidificação de  $-36^{\circ}\text{C}$ ;

EMCA plus 350: Óleo mineral branco composto por uma mistura de hidrocarbonetos saturados parafínicos e naftênicos obtidos a partir de hidrogenação catalítica a alta pressão de destilados de petróleo (Fornecedor: Empresa Carioca de Produtos Químicos S.A); viscosidade ( $25^{\circ}\text{C}$ ):  $145\text{cP}$ , densidade ( $25^{\circ}\text{C}$ ):  $0,865\text{ g/cc}$  e temperatura inicial de solidificação de  $-9,0^{\circ}\text{C}$ .

EMCA plus 85: Óleo mineral branco composto por uma mistura de hidrocarbonetos saturados parafínicos e naftênicos obtidos a partir de hidrogenação catalítica a alta pressão de destilados de petróleo (Fornecedor: Empresa Carioca de Produtos Químicos S.A); viscosidade ( $25^{\circ}\text{C}$ ):  $36\text{cP}$ , densidade ( $25^{\circ}\text{C}$ ):  $0,843\text{ g/cc}$  e temperatura inicial de solidificação de  $-6,0^{\circ}\text{C}$ .

TABELA 1

Composições	Amostras										
	Branco	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PP1 (%)	100	85	85	89	89	94	94	94	89	98	96
Polybond (%)	–	5	5	5	5	–	–	–	5	–	–
Cloisite 15A (%)	–	5	5	5	5	5	5	5	5	1	3
Óleo (%)	–	PPG (5%)	EMCA350 (5%)	EMCA350 (1%)	PPG (1%)	PPG (1%)	EMCA350 (1%)	EMCA350 (1%)	EMCA350 (1%)	EMCA350 (1%)	EMCA350 (1%)
Solvente	–	MEC	MEC	MEC	MEC	MEC	MEC	–	–	MEC	MEC
<b>Propriedades Mecânicas</b>											
IF (g/10min)	3,5	5,7	3,7	3,5	3,6	4,3	3,8	3,5	3,2	3,6	3,5
Módulo Flexão (MPa)	1860	2025	1735	2500	2200	2580	2340	2244	2244	1993	2065
Tensão Esc. (MPa)	37	31	32	37	36	36	36	37	37	37	38
Along. Esc. (%)	12,0	12,0	16,5	9,5	9,7	8,2	9,2	7,8	8,6	9,0	8,3
Along. Rupt. (%)	273	340	353	193	169	114	180	118	173	98	85
Impacto Izod (23°C) J/m	45	127	117	68	74	111	117	52	51	67	80
<b>Propriedades Térmicas</b>											
Tm (°C)	163	169	167	164	164	164	164	163	163	163	164
Tc (°C)	119	128	118	114	114	113	113	121	120	120	120
Xc (%)	52	53	54	55	54	56	56	54	52	53	53
ΔHfusão(J/g)	99	101	102	104	102	106	106	100	99	99	99

TABELA 2

Composições	Amostras		
	Branco	11	12
PP2 (%)	100	94	94
Polybond (%)	–	–	–
Cloisite 15A (%)	–	5	5
Óleo (%)	–	EMCA350 (1%)	PPG (1%)
Solvente	–	MEC	MEC
<b>Propriedades Mecânicas</b>			
IF (g/10min)	6,0	4,5	4,6
Módulo Flexão (MPa)	1396	1550	1430
Tensão Esc. (MPa)	25,0	24,5	24,0
Along. Esc. (%)	7,5	7,0	8,0
Along. Rupt. (%)	242	302	377
Impacto Izod (23°C) J/m	128	565	707
<b>Propriedades Térmicas</b>			
T <sub>m</sub> (°C)	165	165	165
T <sub>c</sub> (°C)	117	118	118
X <sub>c</sub> (%)	46	47	48
ΔH <sub>fusão</sub> (J/g)	83	90	91

TABELA 3

Composições	Amostras				
	Branco	C 1	C 2	C 3	C 4
PP1 (%)	100	90	85	85	85
Polybond (%)	–	5	5	5	5
Cloisite 15A (%)	–	5	5	5	5
Óleo (%)	–	–	PPG (5%)	EMCA85 (5%)	EMCA350 (5%)
Solvente	–	MEC	MEC	MEC	MEC
<b>Propriedades Mecânicas</b>					
IF (g/10min)	3,5	3,6	3,3	4,2	3,8
Módulo Flexão (MPa)	1860	1997	1643	1396	1432
Tensão Esc. (MPa)	37	21	23	26	27
Impacto Izod (23°C) J/m	45	59	95	77	63
<b>Propriedades Térmicas</b>					
T <sub>m</sub> (°C)	163	163	165	163	164
T <sub>c</sub> (°C)	120	117	114	116	116
X <sub>c</sub> (%)	52	53	50	51	53
ΔH <sub>fusão</sub> (J/g)	99	101	94	95	100

Primeiramente, pela análise da Tabela 1, é possível observar

que todos os exemplos de nanocompósitos preparados de acordo com a presente invenção apresentaram propriedades claramente superiores ao homopolímero processado no teste “branco” inicial.

5 Em seguida, comparando-se os exemplos 5 e 6 respectivamente com os exemplos 4 e 3, comprova-se que o uso do agente compatibilizador no preparo da matriz polimérica no processo da presente invenção é de fato opcional, visto os ótimos resultados obtidos com as amostras onde o Polybond não é utilizado, principalmente no que diz respeito ao equilíbrio entre as propriedades de rigidez e resistência ao impacto.

10 Apesar de apresentar bons resultados, os testes conduzidos sem o prévio inchamento opcional da argila com o solvente polar (MEC) nos exemplos 7 e 8 mostraram propriedades inferiores às obtidas com as amostras 6 e 3.

15 Para efeito comparativo, os exemplos 9 e 10 foram conduzidos com teores de argila diferentes do exemplo 6, mantendo-se as demais condições. Pode-se verificar que a melhoria nas propriedades de rigidez e resistência ao impacto ocorre com o aumento da quantidade de argila adicionada.

20 Adicionalmente, comparando-se os exemplos 11 e 12 com o teste “Branco” constante da Tabela 2, observa-se um aumento na rigidez da amostra, acompanhada de uma substancial melhoria na propriedade de resistência ao impacto Izod.

25 Finalmente, pode-se verificar que as boas propriedades das amostras independem do tipo de óleo utilizado, desde que eles atendam às especificações do processo da presente invenção.

Com respeito aos resultados relativos aos Exemplos Comparativos constantes da Tabela 3, observa-se em todas as amostras testadas propriedades inferiores às obtidas com os ensaios dos Exemplos representativos da invenção aqui descrita e reivindicada. Além disso,

visualmente, os nanocompósitos produzidos segundo a presente invenção apresentaram melhores propriedades óticas.

Comparando-se o Exemplo comparativo C1 com os Exemplos 3 e 4 da Tabela 1, nota-se que estes últimos apresentam valores superiores tanto para o Módulo de Flexão quanto para o Impacto Izod.

Adicionalmente, comparando-se os Exemplos comparativos C2, C3 e C4 com os Exemplos 1 e 2 da Tabela 1, pode-se notar, da mesma forma, que os valores do Módulo de Flexão e Impacto Izod foram superiores para os ensaios conduzidos conforme o processo da presente invenção.

Embora a invenção tenha sido descrita com base em concretizações exemplificativas, 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, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

5 (a) adicionar um óleo a uma argila organofílica, com agitação, de modo a se obter uma emulsão;

(b) separadamente, aquecer um polímero até pelo menos o seu ponto de fusão; e

(c) misturar a emulsão contendo a argila, obtida em (a), com o polímero previamente fundido, obtido em (b).

10 2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a argila organofílica utilizada em (a) é um filossilicato modificado superficialmente com um tensoativo orgânico.

15 3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a quantidade de argila organofílica utilizada em (a) varia entre 0,2 e 10% em peso, com base no peso total do nanocompósito final obtido.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a quantidade de argila na etapa (a) varia entre 0,5 e 7% em peso, com base no peso total do nanocompósito final obtido.

20 5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que um solvente é adicionado à argila organofílica (etapa (e)) anteriormente à etapa (a).

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o solvente é um solvente orgânico volátil.

25 7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o solvente é polar.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o solvente é um ou mais dentre cetonas, aldeídos, álcoois, ésteres, éteres, aminas, compostos organo-halogenados e substâncias contendo

duas ou mais dentre estas funções químicas.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o solvente é um ou mais dentre cetonas e ésteres de 3 a 8 carbonos.

5 10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o solvente é um ou mais dentre propanona, metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona, acetato de etila e acetato de butila.

10 11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 10, caracterizado pelo fato de que o solvente é empregado na proporção de 2 a 30g de solvente/ g de argila.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 11, caracterizado pelo fato de que uma etapa adicional (f) referente à remoção do solvente é executada após a etapa (c).

15 13. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 5, caracterizado pelo fato de que o óleo utilizado na etapa (a) possui viscosidade na temperatura de operação na faixa de 20 a 600 cP.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o óleo utilizado na etapa (a) possui viscosidade na temperatura de operação na faixa de 100 a 200 cP.

20 15. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 5, caracterizado pelo fato de que o óleo apresenta temperatura inicial de solidificação inferior à temperatura ambiente.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 5, caracterizado pelo fato de que o óleo é um óleo mineral ou um oligômero.

25 17. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 5, caracterizado pelo fato de que a quantidade de óleo empregada na etapa (a) varia entre 0,2 e 12% em peso, com relação ao peso total do nanocompósito.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que a quantidade de óleo empregada na etapa (a) varia entre 0,5 e

6% em peso, com relação ao peso total do nanocompósito.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 5, caracterizado pelo fato de que a agitação utilizada no preparo da emulsão com a argila na etapa (a) é realizada em condições vigorosas.

5 20. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 5, caracterizado pelo fato de que o polímero empregado na etapa (b) é um dentre poliolefina, copolímero polar, elastômero, poliéster, poliestireno, PVC, ABS e poliamida.

10 21. Processo, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que a poliolefina é um dentre polietileno e seus copolímeros ou polipropileno e seus copolímeros.

15 22. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 5, caracterizado pelo fato de que o polímero da etapa (b) é previamente misturado a um anti-oxidante e/ou um agente compatibilizador (etapa (d)), com agitação.

23. Processo, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que o agente compatibilizante é utilizado na proporção de 0 a 30% em peso, com base no peso total do nanocompósito obtido.

20 24. Processo, de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que o agente compatibilizante é utilizado na proporção de 0 a 15% em peso, com base no peso total do nanocompósito obtido.

25 25. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 22, caracterizado pelo fato de que as etapas (b) e (c) são realizadas em uma extrusora.

26. Processo, de acordo com a reivindicação 12 ou 22, caracterizado pelo fato de que as etapas (b), (c) e (f) são realizadas em uma extrusora.

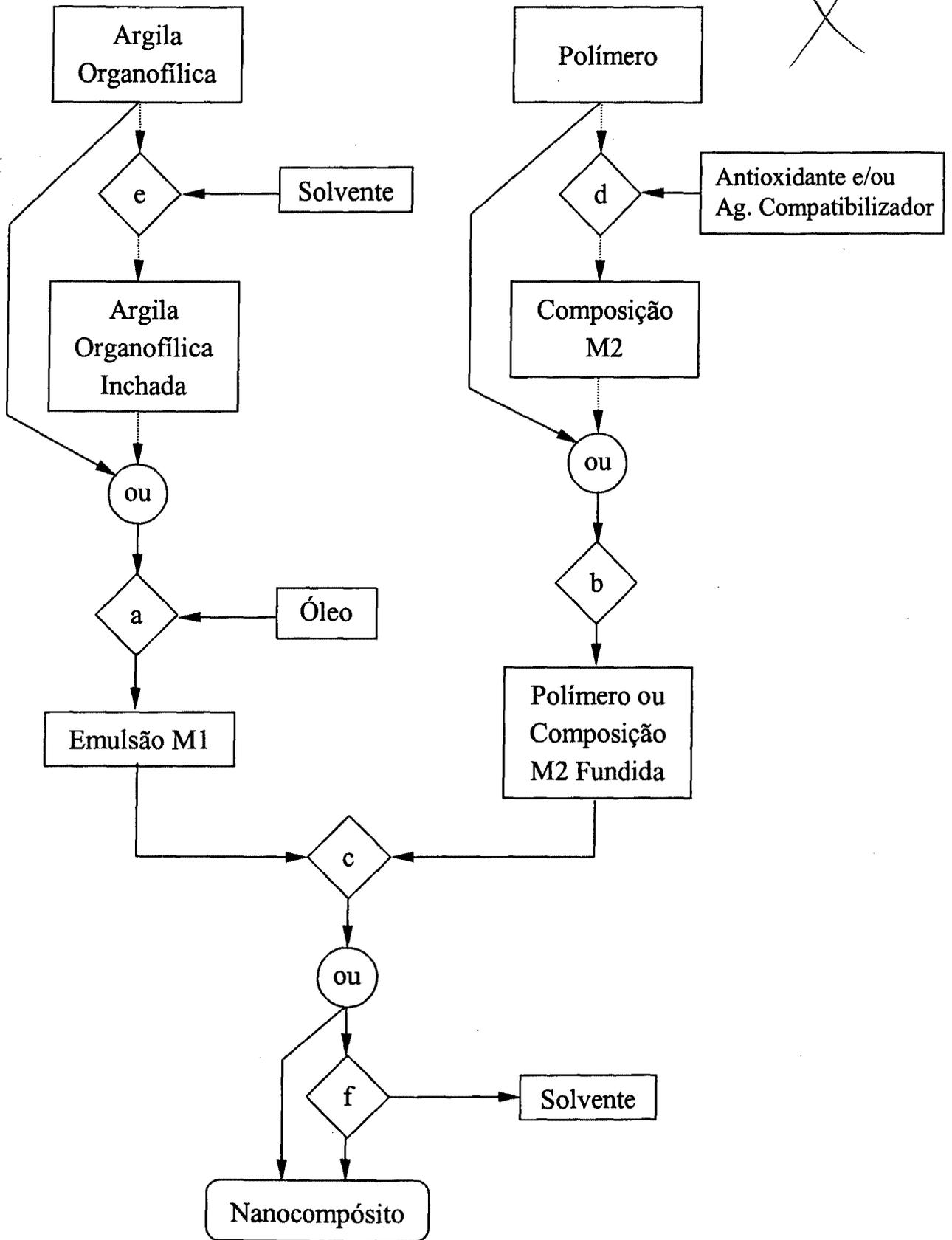
27. Processo, de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de que o polímero é alimentado na parte inicial da extrusora onde

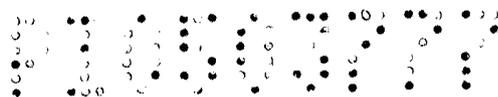
ocorre a fusão, enquanto a emulsão é introduzida na zona de homogeneização.

28. Processo, de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o polímero é alimentado na parte inicial da extrusora onde ocorre a fusão, a emulsão é introduzida na zona de homogeneização e o solvente é removido na zona de degasagem da extrusora.

29. Nanocompósitos, caracterizado pelo fato de serem preparados pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 28.

FIGURA 1





## RESUMO

### “PROCESSO PARA O PREPARO DE NANOCOMPÓSITOS, E, NANOCOMPÓSITOS”

A presente invenção diz respeito primeiramente 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 promove dispersão mais eficiente das partículas de silicatos organofílicos na matriz polimérica, resultando em um produto com propriedades mecânicas, térmicas e de barreira melhoradas, enquanto mantendo boas propriedades óticas.

O produto nanocompósito obtido por meio do processo aqui descrito e reivindicado constitui portanto um segundo aspecto da presente invenção.