



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

(11) (21) **PI 0602894-2 A**



(22) Data de Depósito: 24/07/2006  
(43) Data de Publicação: 11/03/2008  
(RPI 1940)

(51) Int. Cl.:  
C08F 10/00 (2008.01)  
C08F 4/60 (2008.01)  
C08F 4/602 (2008.01)

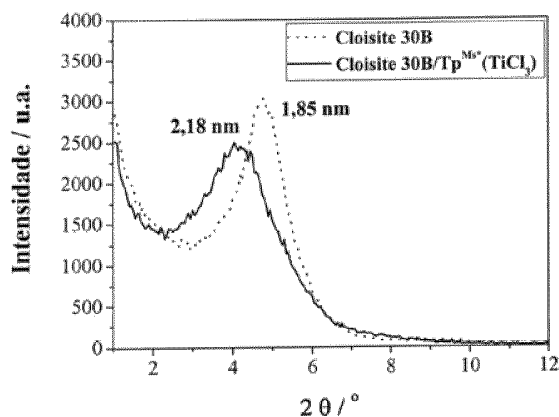
(54) Título: **PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIOLEFINAS VIA POLIMERIZAÇÃO IN SITU E, NANOCOMPÓSITOS DE POLIOLEFINAS**

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

(72) Inventor(es): Osvaldo de Lazaro Casagrande Jr., Adriana Curi Aiub Casagrande, Mariana Silva Beauvalet, Fernando Junges, César Augusto Sales Barbosa, Raquel Santos Mauler, Mauro Alfredo Soto Oviedo, Fábio Fernandes Mota

(74) Procurador: Momsen, Leonardos & Cia

(57) Resumo: PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIOLEFINAS VIA POLIMERIZAÇÃO IN SITU E, NANOCOMPÓSITOS DE POLIOLEFINAS A presente invenção relata o processo de preparação de nanocompósitos de poliolefinas e silicatos organofílicos por polimerização in .situ, no qual o silicato organofílico é primeiramente modificado através da intercalação de catalisador no espaço interlamelar da estrutura do sólido inorgânico. O catalisador intercalado compreende um composto à base de metais de transição dos grupos 4 e 5 contendo ligantes polidentados substituídos por radicais volumosos, especificamente um catalisador não-metalocênico, tipo  $MLX_3$ . O silicato organofílico contendo o catalisador é utilizado na polimerização in sitie de monômeros olefínicos, na presença de metilaluminoxano, e nanocompósitos de poliolefinas são finalmente obtidos. O processo de preparação do sistema catalítico silicato organofílico/catalisador e a utilização deste na preparação de um nanocompósito aqui descrito e reivindicado constitui, portanto, um aspecto da presente invenção. O processo aqui reivindicado é simples e conduz, posteriormente, à preparação de nanocompósitos de poliolefinas com propriedades mecânicas, térmicas e de barreira melhoradas e boas propriedades ópticas.



“PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIOLEFINAS VIA POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* E, NANOCOMPÓSITOS DE POLIOLEFINAS”

**Campo técnico**

5 A presente invenção refere-se a um processo de intercalação de um catalisador do tipo  $MLX_3$ , não metalocênico, no espaço interlamelar de um filossilicato organofílico e o uso deste na produção de nanocompósitos. Mais especificamente, a presente invenção diz respeito à preparação de um sistema catalítico que leva à síntese de um nanocompósito via polimerização  
10 *in situ* de uma poliolefina e a uma esfoliação mais eficiente das partículas dos filossilicatos organofílicos na matriz polimérica, gerando, assim, um produto com propriedades térmicas, mecânicas e de barreira melhoradas, mantendo as propriedades ópticas.

**Descrição do estado da técnica**

15 Os nanocompósitos de poliolefinas têm se revelado como uma nova classe de materiais de alta *performance* devido ao incremento, por exemplo, das propriedades mecânicas e térmicas, sem as desvantagens associadas aos compósitos convencionais. Desta forma, o desenvolvimento e uso de nanocompósitos de poliolefinas constitui uma área de alto interesse  
20 tecnológico. Isso devido às poliolefinas apresentarem baixo custo, facilidade de processamento, reciclabilidade e ampla faixa de aplicações.

Nos últimos anos, o interesse nos nanocompósitos de poliolefinas tem se concentrado na sua preparação via polimerização *in situ*. Isso devido ao fato de que, em comparação com as técnicas tradicionais de  
25 obtenção de nanocompósitos por solução e fusão, a polimerização *in situ* apresenta a vantagem de evitar problemas relacionados com a compatibilidade entre as poliolefinas e os materiais inorgânicos tradicionalmente adicionados para redução de custo e melhoria das propriedades mecânicas.

Para a obtenção de nanocompósitos de poliolefinas via polimerização *in situ* é essencial que o processo de polimerização proceda, no todo ou em parte, no espaço interlamelar do filossilicato, a fim de atingir uma total esfoliação do material inorgânico na matriz polimérica. Este tipo de polimerização ocorre quando o espaço interlamelar do filossilicato apresenta um centro ativo catalisador da polimerização, por exemplo, os catalisadores baseados em zircônio e paládio intercalados no filossilicato para a preparação de nanocompósitos de polietileno e polipropileno (Ivanyuk, A.V.; Gerasin V.A.; Rebrov, A.V.; Pavelko, R.G. Antipov, E.M, *J. Eng. Phys. Therm.*, **2005**, *5*, 78; Liu, C.; Tang, T.; Wang, D.; Huang, B., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **2003**, *41*, 2187; Bergmann, J.S.; Chen, H.; Giannelis, E.P.; Thomas, M.G.; Coates, G.W., *Chem. Commun.*, **1999**, *21*, 2179).

Entre os catalisadores intercalados em filossilicatos também se conhecem as reações do filossilicato (montmorilonita modificada organofilicamente), por exemplo,  $\text{Me}(\text{HT})_2\text{NH}^+$ /montmorilonita, com complexos  $C_2$ -simétrico  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ ,  $C_2$ -simétrico  $\text{rac}(\text{EBI})\text{ZrMe}_2$  e  $C_2$ -simétrico  $\text{CGCTiMe}_2$  para a produção de catalisadores metalocênicos intercalados,  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}^+$ /montmorilonita,  $\text{rac}(\text{EBI})\text{ZrMe}^+$ /montmorilonita, e  $\text{CGCTiMe}^+$ /montmorilonita, respectivamente, após a eliminação do metano e da amina neutra (Mariott, W.R.; Chen, Y.-X., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 15726).

Além da elevada quantidade de publicações descrevendo o uso de argilas na preparação de nanocompósitos de poliolefinas, existem poucas patentes depositadas que, em geral, se referem apenas às argilas modificadas com catalisadores metalocênicos.

O documento US6649713 refere-se a um processo de preparação de poliolefinas via polimerização *in situ* utilizando-se um complexo catalítico constituído por um filossilicato (argila), previamente modificado organofilicamente, que apresenta no espaço interlamelar

partículas nanométricas de  $\text{TiO}_2$  ou sílica (incorporadas pelo método sol-gel) aditivadas com um catalisador metalocênico. Através da polimerização *in situ* descrita neste documento foram preparados polietileno e polipropileno com melhores propriedades mecânicas, por exemplo, Módulo de Young e tensão no escoamento de 700 a 2600 MPa e de 20 a 55 MPa, respectivamente. Além de requerer o uso de um suporte para o catalisador, tal como  $\text{TiO}_2$  ou sílica, o método descrito neste documento é relativamente complexo, devido à necessidade do uso do processo sol-gel para incorporação das partículas do referido suporte no espaço interlamelar da argila. Ademais, o documento não esclarece a causa da melhoria das propriedades mecânicas.

Por sua vez, o documento US2005/0014915, por exemplo, descreve a preparação de polietileno de ultra alto peso molecular via polimerização *in situ* na presença de catalisador composto por um complexo de metal de transição que apresenta pelo menos um ligante piridínico suportado em um filossilicato. Mais especificamente, o complexo de metal de transição é um tricloro-quinolinoxiti-tânio ou um tribenzil-8-quinolinoxiti-tânio e o filossilicato citado é uma argila modificada organofilicamente. O polietileno assim preparado apresenta um peso molecular superior a 3.000.000 com uma polidispersidade (distribuição de peso molecular) menor que 5,0 e uma densidade maior que  $0,26 \text{ g/cm}^3$ . Todavia, o documento não cita qualquer melhoria nas propriedades mecânicas do produto obtido pelo processo.

O documento de patente JP 09059310 descreve a síntese de polímeros etilênicos usando catalisadores metalocênicos e compostos organoalumínicos, a temperaturas superiores a  $120^\circ\text{C}$  e inferiores a  $300^\circ\text{C}$  e pressões superiores a  $500 \text{ kgf/cm}^2$ . Além de requerer temperaturas relativamente altas e pressões consideravelmente elevadas, este processo produz um polietileno cujo peso molecular é da ordem de apenas 40.000, resultando propriedades mecânicas insuficientes para determinadas

aplicações. Por oportuno, verifica-se que este documento não apresenta quaisquer resultados referentes à medição de propriedades mecânicas.

### **Objetivos da invenção**

Em vista do exposto, constitui um objetivo da invenção o provimento de um processo de obtenção de nanocompósitos de poliolefina apresentando melhores propriedades mecânicas, térmicas e ópticas.

Constitui outro objetivo o provimento de um processo de baixo custo, simples e de elevada produtividade.

Constitui outro objetivo o provimento de um processo que permita obter nanocompósitos de poliolefina com distribuição estreita de pesos moleculares.

Constitui outro objetivo evitar a utilização de suportes inorgânicos do catalisador no espaço interlamelar do silicato.

Constitui outro objetivo prover um processo simples de preparação dos nanocompósitos de poliolefina, evitando técnicas complexas como o processo sol-gel.

### **Descrição resumida da invenção**

A presente invenção refere-se a um processo de intercalação de um catalisador do tipo  $MLX_3$ , não metalocênico, no espaço interlamelar de um filossilicato organofílico e aplicação deste na produção de nanocompósito. Mais especificamente, a presente invenção diz respeito à preparação de um sistema catalítico silicato organofílico/catalisador, que permite a preparação de um nanocompósito via polimerização *in situ* de uma olefina resultando, conseqüentemente, uma esfoliação mais eficiente das partículas dos filossilicatos organofílicos na matriz polimérica, gerando, assim, um produto com propriedades térmicas, mecânicas e de barreira melhoradas, mantendo as propriedades ópticas.

Mais especificamente, de acordo com a invenção, o silicato organofílico resulta da modificação de um silicato com um sal de amônio

quaternário, onde pelo menos um grupo substituinte corresponde a um ROH, sendo R igual a  $(CH_2)_n$ , dito silicato sendo, preferencialmente, a montmorilonita.

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

### **Descrição das figuras**

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

A figura 1 ilustra um difractograma de raios-X do silicato organofílico e do sistema catalítico silicato organofílico/catalisador.

A figura 2 mostra, através de microscopia eletrônica de transmissão, a esfoliação das lamelas do silicato organofílico na matriz termoplástica.

### **Descrição detalhada da invenção**

O objeto da presente invenção é proporcionar um processo para a preparação de nanocompósitos de poliolefinas via polimerização *in situ*. Neste processo, um catalisador não-metalocênico é intercalado no espaço interlamelar de um silicato organofílico, através de um processo simples aqui descrito e reivindicado; e seqüencialmente, o monômero olefínico é polimerizado *in situ*, na presença do ativador da polimerização, levando a obtenção de uma total esfoliação e dispersão das lamelas do silicato organofílico, a nível nanométrico, na matriz poliolefínica. O produto nanocompósito obtido por meio do processo aqui descrito e reivindicado constitui, portanto, o segundo aspecto da presente invenção.

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

1. *Preparação do sistema catalítico silicato organofílico/catalisador*

1.a. Ativação do silicato organofílico sob vácuo a uma pressão entre  $10^{-2}$  a  $10^{-6}$  mbar e uma temperatura entre 100 e 200 °C por um período de 6 a 10 h, afim da remoção de umidade e impurezas presentes no silicato.

1.b. A uma solução de catalisador,  $Tp^{Ms*}TiCl_3$  (PI 9904045-0), em tolueno a uma concentração entre 10 a 40  $\mu$ mol, adicionar entre 1 a 4 g de silicato organofílico (previamente ativado, *Item 1a*) e, posteriormente, submeter a agitação mecânica por um período de 12 a 36 h para a formação de uma suspensão homogênea e estável. Finalmente, o produto é filtrado, lavado várias vezes com tolueno e seco sob vácuo para a retirada do solvente.

2. *Preparação de nanocompósitos de poliolefinas através de polimerização "in situ"*

2.a. Purgar com eteno o reator de autoclave (Fischer-Porter).

2.b. Adicionar a entre 10 a 50 mL de n-hexano, de 0,1 a 1 mL de metilaluminoxano (MAO) e de 50 a 150 mg de sistema catalítico silicato organofílico/catalisador (item 1) em suspensão em n-hexano.

2.c. Adicionar o gás olefínico a uma pressão entre 1 a 8 atmosferas, e realizar a polimerização a uma temperatura de 20 a 100 °C por um tempo de 20 a 80 min.

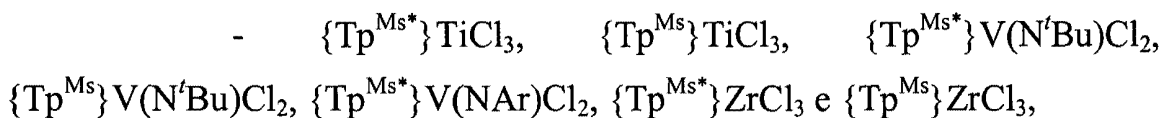
2.d. Finalmente, adicionar uma solução acidificada de álcool, preferencialmente etanol ou metanol, a fim de deter a reação de polimerização e filtrar.

2.e. Lavar com água e solução alcoólica, preferencialmente etanol ou metanol, o produto obtido e, posteriormente, secar em estufa até massa constante.

A argila utilizada para a síntese do nanocompósito de poliolefina da presente invenção consiste de um filossilicato, especificamente argilas da família *Smectita*, preferencialmente montmorilonita modificada

com cátions intercalantes (tensoativo orgânico), por exemplo, por qualquer íon ônio (cátions) quaternário tal como amônio, fosfônio, sulfônio ou sua mistura, mais especificamente íons ônio quaternários que apresentem pelo menos um grupo ROH, onde R é igual a  $(\text{CH}_2)_n$ , 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 ordem dos nanômetros. Isso devido ao fato de que, o processo da presente invenção provê a esfoliação das lamelas da argila a nível nanométrico.

O catalisador referente a esta invenção apresenta uma estrutura  $\text{LMX}_3$  e encontra-se descrito na patente PI 9904045-0. Especificamente, este catalisador não-metalocênico, compreende um metal de transição M do grupo 4 ou 5 da tabela periódica contendo ligantes L e X coordenados diretamente ao centro metálico, um ligante trispirazolilborato tridentado L contendo nitrogênio como heteroátomo com radicais volumosos em pelo menos uma das posições 3, 4 e 5 do anel pirazolil, e três ligantes X neutros ou aniônicos. Este tipo de catalisador apresenta elevada atividade catalítica quando utilizado na polimerização de olefinas, permitindo, portanto, sua utilização em baixas quantidades nas reações de polimerização e copolimerização de olefinas, evitando desta forma operações adicionais para a remoção de resíduos metálicos. Especificamente, os catalisadores que podem ser utilizados na presente invenção são:



25 *onde:*  $\text{Tp}^{\text{Ms}^*} = \text{H-B} \equiv (3\text{-mesitila-pirazolil})_3$

$\text{Tp}^{\text{Ms}} = \text{H-B} \equiv (5\text{-mesitila-pirazolil})(3\text{-mesitila-pirazolil})_2$

$\text{N}^t\text{B} = \text{tert-butila imido}$

$\text{NAr} = 2,6\text{-diisopropilbenzeno imido}$

A utilização do referido catalisador na preparação de



nanocompósitos de poliolefinas, de acordo com a proposta da presente invenção, resulta em produtos que apresentam substancial melhoria nas propriedades mecânicas em comparação com similares obtidos mediante processo convencional de polimerização utilizando o mesmo catalisador, conforme será comprovado mais adiante.

Uma grande variedade de monômeros olefínicos, incluídas olefinas  $C_{2-20}$ , podem ser utilizados para a obtenção de nanocompósitos da presente invenção. Preferencialmente, 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 etapa do item 2b da presente invenção é qualquer solvente orgânico volátil ou uma mistura de solventes orgânicos voláteis de forma que apresente afinidade pelo ativador do catalisador, especificamente pelo metilaluminoxano. 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 utilizam-se tolueno ou n-hexano.

A composição catalítica compreende a utilização de um co-catalisador que pode ser do tipo alquil-alumínio, hidrocarbíl-aluminoxano ou borano derivado do  $B(C_6F_5)_3$ . Preferencialmente, entre os hidrocarbíl-aluminoxano que podem ser utilizados tem-se os alquil-aluminoxanos, aril-aluminoxanos e os alquil-aril-aluminoxanos com grupos  $C_1-C_4$ . Mais preferencialmente, metil-aluminoxano e metil-aluminoxano modificados, e suas misturas.

## EXEMPLOS

Para permitir uma melhor compreensão da presente invenção e

demonstrar os avanços técnicos obtidos são apresentados os resultados dos exemplos, compreendendo nanocompósitos de poliolefinas obtidos por meio do processo aqui descrito e reivindicado.

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

1. *Exemplos de concentrados de nanocompósitos de poliolefinas*

As reações de polimerização foram realizadas em um reator autoclave (Fischer-Porter) previamente purgado com eteno. Ao reator foram adicionados 30 mL de tolueno, 0,6 mL de MAO (Akzo-Nobel, 5,21 % em peso total de alumínio) e 100 mg de silicato organofílico com catalisador (TpMs\*TiCl<sub>3</sub>, [Ti] = 2 μmol) em suspensão em 10 mL de tolueno, e uma relação Al/ Ti entre 200 a 1500. A pressão de etileno foi de 3 atm. A temperatura de polimerização foi variada entre 30 a 80°C, sendo o tempo total de reação entre 30 e 60 min. A reação foi interrompida com a adição de 200 mL de uma solução de etanol acidificado (HCl 5%), o reator foi despressurizado e o polímero precipitado foi filtrado e lavado com água e etanol, e posteriormente seco até massa constante. Os resultados dos exemplos referidos são apresentados na Tabela 1, correspondendo às amostra referenciadas de 2 a 6.

2. *Exemplo de nanocompósito de poliolefina com 5 % em peso de silicato organofílico, com base ao peso total do nanocompósito*

As reações de polimerização foram realizadas em um reator autoclave (Fischer-Porter) de 4L previamente purgado com eteno. Ao reator foi adicionado 2L de n-hexano, 32 mL de MAO (13 % em peso total de alumínio) e 6,3 g de silicato organofílico com catalisador (Tp<sup>Ms\*</sup>TiCl<sub>3</sub>), em suspensão em 100 mL de tolueno (relação Al/ Ti = 2500) A pressão de etileno foi de 6 atm. A temperatura de polimerização foi 60°C, sendo o tempo total de polimerização de 10 minutos. A reação foi interrompida com a adição de 200

mL de uma solução de etanol acidificado (HCl 5%), o reator foi despressurizado e o polímero precipitado foi filtrado e lavado com água e etanol, e posteriormente seco até massa constante. O resultado do exemplo referido corresponde à amostra 8 da Tabela 1.

5 Os nanocompósitos de poliolefinas preparados nos exemplos foram caracterizados seguindo-se as seguintes normas ou metodologias:

O silicato organofílico com catalisador foi caracterizado por análise de raios-X, as quais foram feitas em um difratômetro Siemens D500, com o passo  $2\theta = 0,05^\circ$ , utilizando-se uma radiação  $\text{CuK}_\alpha$  (1,541 Å). Também  
10 foi caracterizado por Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) para a determinação da quantidade de metal intercalado na argila. Para isso foi utilizado um espectrômetro Perkin Elmer (Optima™ 2000DV), sendo a digestão do catalisador feita com uma mistura de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$ , a  $60^\circ\text{C}$  por 8 h.

15 As propriedades térmicas dos materiais foram avaliadas através da calorimetria diferencial de varredura (DSC) em um sistema Thermal Analysis Instruments DSC-2010, a partir da qual foram obtidas as temperaturas de fusão ( $T_f$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e o índice de cristalinidade.

20 Para este estudo foi utilizado o seguinte programa: (i) aquecimento desde temperatura ambiente até  $200^\circ\text{C}$  a uma velocidade de  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , seguido de uma isoterma por 5 min a  $200^\circ\text{C}$ , (ii) resfriamento desde  $200$  até  $-100^\circ\text{C}$  a uma velocidade de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , seguido de uma isoterma por 5 min a  $-100^\circ\text{C}$ , e (iii) segundo aquecimento desde  $-100$  até  $200^\circ\text{C}$  a uma  
25 velocidade de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ . As temperaturas de transição de cristalização e fusão foram obtidas no primeiro e segundo ciclo de aquecimento, respectivamente.

O índice de cristalinidade do nanocompósito foi calculado pela razão entre o calor de fusão da amostra ( $\Delta H_f$ ) e o calor de fusão de um

padrão de polietileno 100 % cristalino ( $\Delta H_f^\circ = 286,6$  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.

$$X = (\Delta H_f / \Delta H_f^\circ) \times 100 \quad (\text{eq. 1})$$

5 Para a avaliação das propriedades mecânicas dos nanocompósitos de poliolefinas foram preparados corpos de prova a partir das placas obtidas através de termoformagem e seguindo-se as seguintes normas:

1. A rigidez do nanocompósito foi avaliada medindo-se o Módulo de Flexão de acordo com a norma ASTM D790-03.

10 2. O índice de Fluidez (IF) do nanocompósito foi determinado conforme a norma ASTM D1238-04, utilizando-se uma carga de 21,6 kg e uma temperatura de 190°C.

15 3. A resistência ao impacto do nanocompósito foi medida conforme à norma ASTM D256-04 (resistência Izod) e ASTM 638-03 (resistência na tração).

4. A temperatura de deflexão térmica do nanocompósito foi avaliada segundo a norma ASTM D648-04 utilizando-se uma carga de 1,820 MPa.

20 5. A densidade do nanocompósito foi avaliada de acordo com a norma ASTM D1505-04.

6. A carga residual, material inorgânico do nanocompósito foi obtida através de uma análise termogravimétrica utilizando-se a norma ASTM E1582 e E1131.

25 No processo de preparação dos nanocompósitos de poliolefinas aqui descrito e reivindicado, o silicato organofílico utilizado corresponde a Cloisite<sup>®</sup> 30B, obtida a partir de uma montmorilonita natural modificada com sal de amônio quaternário fornecido pela Southern Clay Products.

A Tabela 1 resume os resultados dos testes com os exemplos, sendo que a amostra 1 constitui um exemplo da síntese de polietileno sem uso de silicato organofílico (argila) para comparação com as amostras 2 a 6 as quais correspondem à obtenção de concentrado de nanocompósito que posteriormente pode ser usado para obtenção de nanocompósitos de polietileno em larga escala através de processamentos utilizados na indústria de plásticos, por exemplo, extrusão. A amostra 7 constitui um exemplo da síntese de polietileno sem argila, para comparação com a amostra 8, que corresponde ao produto final de uma síntese de polietileno com 5% de argila.

TABELA 1

Amostra	T (°C)	Al/Ti	t (min)	margila (mg)	Mpol/arg (mg)	Atividade	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	X (%)	Argila (%)
1	60	500	30	-	1700	1739	119	136	70	-
2	30	500	60	103	183	40,0	113	136	26	56
3	60	200	60	104	155	25,6	116	133	14	67
4	60	500	60	100	700	299,8	116	136	51	14
5	60	1500	60	100	209	54,30	116	133	32	48
6	80	500	60	105	500	197,1	113	137	43	21
7	60	2500	10	-	-	-	119	135	62	-
8	60	2500	10	-	-	-	121	135	63	5

onde: T = temperatura de polimerização; Al/Ti = razão entre Alumínio e Titânio; t = tempo de polimerização; m = massa do silicato organofílico (argila); M<sub>pol/arg</sub> = razão de polímero e argila em massa; Atividade = representa o rendimento em quilogramas de polímeros produzido por mol de metal, por pressão de etileno (em atmosfera) por unidade de tempo (h); T<sub>c</sub> = temperatura de cristalização; T<sub>m</sub> = temperatura de fusão; X = grau de cristalinidade.

A quantidade de metal intercalado (oriundo do catalisador Tp<sup>Ms\*</sup>TiCl<sub>3</sub> utilizado na presente invenção de 20 μmols/g de silicato organofílico) no espaço interlamelar do silicato organofílico, determinado por ICP OES, mostrou que todo o catalisador adicionado ficou intercalado. Assim, o procedimento na preparação de silicato organofílico com catalisador aqui descrito e reivindicado é um processo simples e eficiente.

A análise dos difratogramas de raios-X, conforme figura 1, mostra que o catalisador, Tp<sup>Ms\*</sup>TiCl<sub>3</sub>, está localizado no espaço interlamelar do silicato organofílico, Cloisite® 30B, já que este aumenta de 1,85 nm (2θ = 4.8) para 2,18 nm (2θ = 4.0). Isto se deve ao fato de que os substituintes

volumosos do catalisador exercem um efeito de “cunha” levando a um aumento ainda maior entre as lamelas do silicato organofílico, favorecendo a entrada de monômeros olefinicos no seu interior, aumentando a eficiência da polimerização. O aumento do espaço  $d_{001}$  do silicato organofílico é  
5 consistente com as dimensões espaciais do catalisador, onde os grupos mesitilas do ligante TpMs\* determinam o efeito estérico significativo ao redor do fragmento  $TiCl_3$ .

O sucessivo crescimento das macromoléculas no espaço interlamelar leva, surpreendentemente, a uma esfoliação e conseqüente  
10 dispersão destas lamelas na matriz polimérica.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 1 para os nanocompósitos de poliolefinas obtidos em diferentes condições experimentais, observa-se que a síntese de polietileno de alto peso molecular utilizando-se o catalisador TpMs\* $TiCl_3$ , sistema homogêneo (amostra 1),  
15 apresenta uma atividade muito superior em comparação as sínteses nas quais utiliza-se o sistema catalítico silicato organofílico/catalisador. Isto se deve à diminuição do número de espécies ativas geradas após intercalação do complexo. Assim, a fim de otimizar o processo de polimerização do etileno utilizando o sistema silicato organofílico/catalisador, a influência de alguns  
20 parâmetros reacionais sobre a atividade foram avaliados, como apresentado na Tabela 1. Neste estudo observou-se que a atividade catalítica do sistema apresenta um máximo a uma temperatura de 60°C para uma razão molar [Al]/[Ti] de 500 (amostras 2, 4 e 6 da Tabela 1), indicando que as reações de polimerização em altas temperaturas levam a uma parcial desativação do  
25 catalisador. Além disso, na Tabela 1 observa-se que reações de polimerização de etileno a 60°C, utilizando uma razão molar [Al]/[Ti] de 500 leva a obtenção de um máximo de atividade catalítica do sistema catalítico silicato organofílico/catalisador.

Os resultados das propriedades térmicas dos nanocompósitos

de polietileno obtidos através de calorimetria diferencial de varredura (DSC) mostram que as temperaturas de fusão e de cristalização não variam significativamente. No entanto, o grau de cristalinidade do material polimérico aumenta em função da atividade do sistema catalítico silicato organofílico/catalisador, Tabela 1, exemplo 4.

A análise termogravimétrica indicou que a maior atividade catalítica do sistema catalítico silicato organofílico/catalisador, permite uma menor porcentagem de silicato organofílico no material polimérico, Tabela 1, exemplos 4 e 6.

Assim, comprova-se que as condições experimentais utilizadas na polimerização *in situ* de etileno aqui descritas e reivindicadas, utilizando-se um sistema catalítico silicato organofílico/catalisador, levam à produção de um nanocompósito de polietileno com diferentes propriedades físico-químicas. Portanto, as condições de polimerização da presente invenção são de fato escolhidas de acordo com o resultado desejado.

Especificamente, na Tabela 1, da amostra 2 a 6, tem-se a preparação de concentrados de nanocompósitos, que podem ser utilizados na preparação de nanocompósitos de poliolefinas com um teor de silicato organofílico entre 1 a 10 % em massa de polímero e, que podem ser preparados através de processamentos utilizados na indústria de plásticos. Especificamente, em qualquer equipamento para mistura de polímeros fundidos, mas especificamente em uma extrusora de rosca dupla.

Adicionalmente, um teste (exemplo 8, Tabela 1) foi conduzido, conforme metodologia descrita na presente invenção, a fim de preparar um nanocompósito de polietileno com 5 % de silicato organofílico e avaliar as propriedades mecânicas. Comparando-se este exemplo à amostra do exemplo 7 (polietileno obtido nas mesmas condições experimentais sem uso de silicato organofílico), observou-se para o nanocompósito de polietileno do exemplo 8 um aumento no Módulo de Flexão de aproximadamente 20 %,

especificamente de 1050 para 1300 MPa, acompanhado de uma substancial melhoria na propriedade de resistência ao impacto Izod, de 626 para 837 J/m, e considerável aumento da resistência ao impacto na tração, de 65 para 157 kJ/m<sup>2</sup>. Também, foi observado um aumento de 10 % na temperatura de deflexão térmica (HDT) para o nanocompósito do exemplo 8, de 43 para 48 °C. Além disso, o nanocompósito de polietileno de alto peso molecular produzido segundo a presente invenção apresenta boas propriedades ópticas. A melhoria de propriedades ocorre no nanocompósito de polietileno sem mudança da densidade (0,965g/cm<sup>3</sup>) e do índice de fluidez (0,01 g/10min.). Isto indica que não haverá mudanças significativas no processamento do material polimérico.

A figura 2 mostra uma imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito do exemplo 8, onde se pode observar lamelas do silicato organofílico esfoliadas na matriz de polietileno. Ditas lamelas proporcionam uma substancial melhoria nas propriedades mecânicas do polietileno.

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



## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de nanocompósitos, caracterizado pelo fato de utilizar um catalisador não metalocênico composto à base de metais de transição dos grupos 4 e 5, contendo ligantes polidentados substituídos por radicais volumosos, dito processo compreendendo as etapas de:
- (a) ativação de um silicato organofílico sob vácuo e temperatura;
  - (b) adição de um catalisador não metalocênico ao silicato organofílico ativado obtido no item (a);
  - (c) adição de um co-catalisador; e
  - (d) polimerização de um monômero olefínico utilizando-se o sistema catalítico silicato organofílico/catalisador obtido em (b) na presença do co-catalisador e na presença de um solvente orgânico.
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o silicato organofílico em *item 1a* é um filossilicato modificado superficialmente com um tensoativo orgânico, mais especificamente um tensoativo contendo íons ônio quaternários que apresentem pelo menos um grupo ROH, onde R é igual a  $(CH_2)_n$ .
3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do catalisador compreender um composto de metal de transição representado pela fórmula  $LMX_3$ , onde M é o metal de transição do grupo 4 ou 5 da tabela periódica variando seu estado de oxidação de +2 a +5, X ser um ligante neutro ou aniônico e L ser um ligante trispirazolilborato tridentado contendo nitrogênio como heteroatomo e apresentando radicais volumosos em pelo menos uma das posições 3, 4 e 5 do anel pirazolil.
4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato do catalisador ser preparado de acordo a patente PI 9904045-0.
5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato do co-catalisador ser do tipo alquil-alumínio, hidrocarbíl-aluminoxano ou borano derivado do  $B(C_6F_5)_3$ .

6. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato do co-catalisador ser um hidrocarbíl-aluminoxano.

5 7. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pela razão molar entre o alumínio do co-catalisador (c) do tipo organo-alumínio e os metais M do grupo 4 ou 5 da tabela periódica do catalisador (b), se situa entre 1:1 e 1:10.000, preferencialmente entre 1:50 e 1:5.000 e mais preferencialmente entre 1:200 e 1:3.000.

10 8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do monômeros olefínicos serem olefinas  $C_{2-20}$ .

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do monômero ser um dieno conjugado ou não-conjugado.

15 10. Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato do monômero olefínico ser etileno, propileno ou suas misturas.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da polimerização do monômero ser realizada em solvente orgânico volátil ou em uma mistura de solventes orgânicos voláteis possuindo afinidade pelo co-catalisador.

20 12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato do solvente orgânico ser preferencialmente tolueno ou *n*-hexano.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da polimerização ser realizado a uma temperatura entre 20 e 120 °C.

25 14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato da polimerização ser realizado a uma temperatura entre 30 e 80 °C.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da polimerização ser realizado por um tempo entre 5 e 60 min.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser adicionado ao final do tempo de polimerização uma solução

de álcool acidificada.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da recuperação do produto de nanocompósito de poliolefina ser obtida mediante filtragem da mistura reacional.

5 18. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato do produto de nanocompósito de poliolefina com mais de 10 % em peso do silicato organofílico, com base no peso total do nanocompósito final obtido, ser um concentrado de nanocompósito utilizado para a preparação de nanocompósitos em larga escala.

10 19. Processo, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato da preparação de nanocompósitos de poliolefinas em larga escala ser através de um processamento conhecido da indústria de plásticos, especificamente processamento mecânico.

15 20. Processo, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato da preparação de nanocompósitos em larga escala ser através do uso de uma extrusora de rosca dupla.

20 21. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato do produto de nanocompósito de poliolefina contendo menos de 10 % em peso de silicato organofílico, com base no peso total do nanocompósito final obtido, ser utilizado diretamente para a preparação de produtos industriais.

25 22. Nanocompósitos preparados de acordo com o processo definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 21 caracterizados pelo fato de apresentarem índice de fluidez compreendido entre 0,005 e 0,25 g/10min.

23. Nanocompósitos de acordo com a reivindicação 22 caracterizados pelo fato de apresentarem módulo de flexão entre 1000 e 2500 MPa.

24. Nanocompósitos de acordo com a reivindicação 22

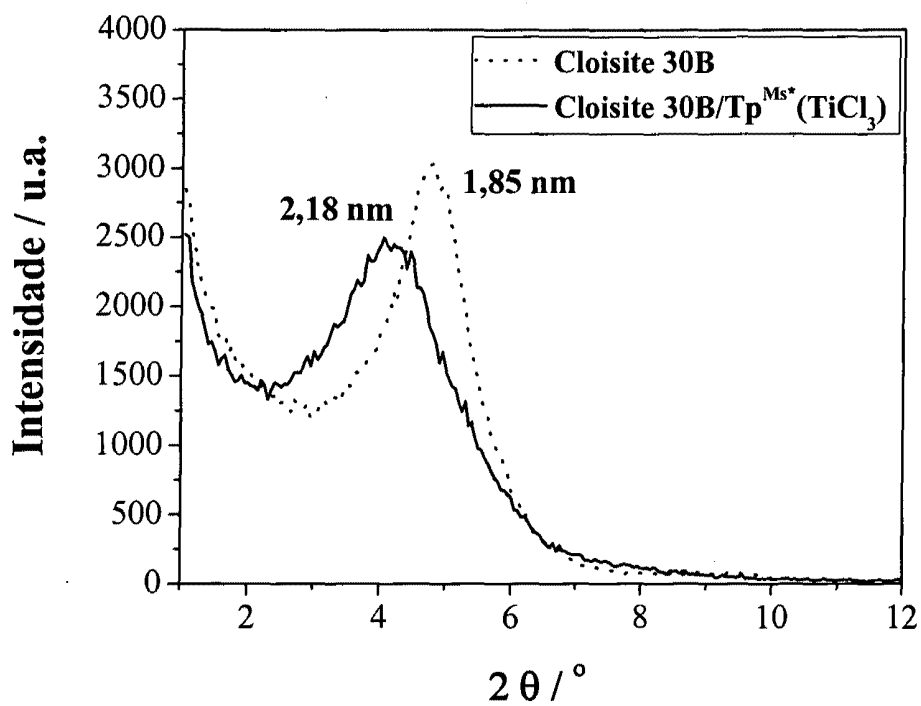
caracterizados pelo fato de apresentarem uma resistência a impacto Izod entre 500 e 1000 J/m.

5 25. Nanocompósitos de acordo com a reivindicação 22 caracterizados pelo fato de apresentarem uma resistência ao impacto na tração entre 50 e 250 kJ/m<sup>2</sup>.

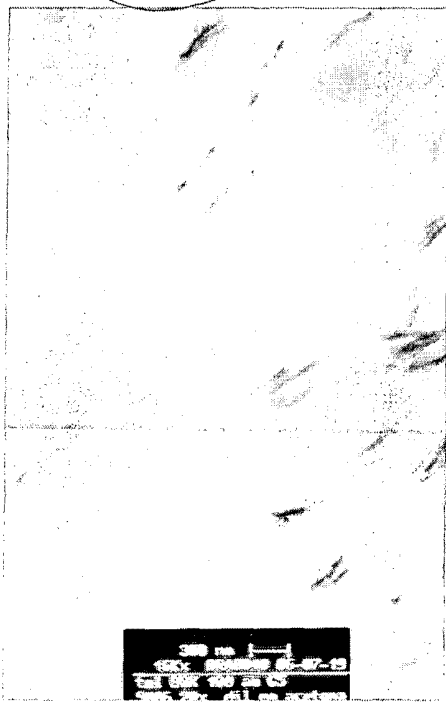
26. Nanocompósitos de acordo com a reivindicação 22 caracterizados pelo fato de apresentarem uma temperatura de deflexão térmica entre 40 e 100 graus C.

10 27. Nanocompósitos de acordo com a reivindicação 22 caracterizados pelo fato de apresentarem um peso molecular entre 500.000 e 2.000.000.

15 28. Nanocompósitos de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizados pelo fato do material polimérico apresentar lamelas de silicato organofílico dispersas ou esfoliadas na matriz termoplástica.



*Fig. 1*



*Fig. 2*



## RESUMO

“PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIOLEFINAS VIA POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* E, NANOCOMPÓSITOS DE POLIOLEFINAS”

5 A presente invenção relata o processo de preparação de nanocompósitos de poliolefinas e silicatos organofílicos por polimerização *in situ*, no qual o silicato organofílico é primeiramente modificado através da intercalação de catalisador no espaço interlamelar da estrutura do sólido inorgânico. O catalisador intercalado compreende um composto à base de  
10 metais de transição dos grupos 4 e 5 contendo ligantes polidentados substituídos por radicais volumosos, especificamente um catalisador não-metalocênico, tipo  $MLX_3$ . O silicato organofílico contendo o catalisador é utilizado na polimerização *in situ* de monômeros olefínicos, na presença de metilaluminoxano, e nanocompósitos de poliolefinas são finalmente obtidos.  
15 O processo de preparação do sistema catalítico silicato organofílico/catalisador e a utilização deste na preparação de um nanocompósito aqui descrito e reivindicado constitui, portanto, um aspecto da presente invenção. O processo aqui reivindicado é simples e conduz, posteriormente, à preparação de nanocompósitos de poliolefinas com  
20 propriedades mecânicas, térmicas e de barreira melhoradas e boas propriedades ópticas.