



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

(11) (21) **PI 0605664-4 A**

(22) Data de Depósito: 29/12/2006
(43) Data de Publicação: 19/08/2008
(RPI 1963)



(51) *Int. Cl.:*
C08F 4/656 (2008.04)
C08F 10/02 (2008.04)

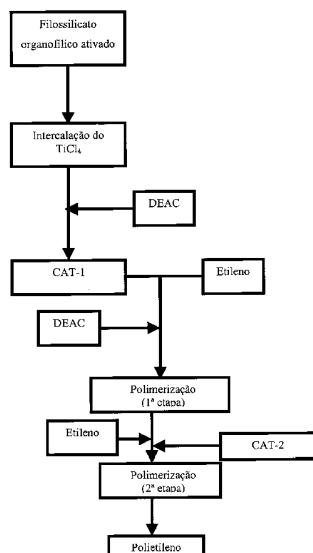
(54) **Título: PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIOLEFINAS DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR, E, NANOCOMPÓSITO DE POLIOLEFINA DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR**

(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, Raquel Santos Mauler, Fábio Fernandes Mota

(74) **Procurador:** Momsen, Leonardos & Cia

(57) **Resumo:** "PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIOLEFINAS DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR, E, NANOCOMPÓSITO DE POLIOLEFINA DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR". A presente invenção refere-se a um processo de síntese de nanocompósitos de poliolefinas de ultra alto peso molecular e alta performance compreendendo duas etapas de polimerização, em que a primeira etapa consiste na polimerização in situ de uma olefina no espaçamento interlamelar de um filossilicato organofílico, de modo a se obter uma esfoliação eficiente das partículas do filossilicato na matriz polimérica, e a segunda etapa consiste na posterior polimerização de uma olefina realizada no meio compreendendo o nanocompósito de poliolefina obtido na primeira etapa de polimerização, de modo a se obter uma poliolefina de ultra alto peso molecular e com propriedades térmicas, mecânicas e de barreira melhoradas, enquanto mantendo as propriedades óticas.



“PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIOLEFINAS DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR, E, NANOCOMPÓSITO DE POLIOLEFINA DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR”

CAMPO TÉCNICO

5 A presente invenção refere-se a um processo de obtenção de nanocompósito de poliolefina de ultra alto peso molecular compreendendo uma primeira etapa de polimerização *in situ* de uma olefina utilizando um catalisador Ziegler-Natta suportado na lamela de um filossilicato organofílico, seguida de uma segunda etapa de polimerização de uma olefina até obtenção
10 de uma poliolefina de ultra alto peso molecular e com propriedades mecânicas, térmicas e de barreira diferenciadas.

DESCRIÇÃO DO ESTADO DA TÉCNICA

Os nanocompósitos de poliolefinas são materiais híbridos formados por uma matriz polimérica e um material inorgânico que
15 apresentam pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. Nesta escala, este material inorgânico influencia fortemente as propriedades macroscópicas apresentadas pelo polímero, mesmo quando presente em baixíssimas quantidades.

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

25 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 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.

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

10 Assim, os filossilicatos se destacam nesta área por serem constituídos por lamelas de espessuras na ordem nanométrica, melhorando as propriedades mecânicas em níveis da ordem de 2 a 8 % m/m, e por sua facilidade de troca iônica.

15 No entanto, a simples mistura física de um polímero com o filossilicato intacto não leva à formação de um material de alto desempenho, sendo necessário que as cadeias poliméricas sejam capazes de produzir uma esfoliação do filossilicato. Além disso, as lamelas do mesmo devem ser compatíveis com o material polimérico, a necessária compatibilização sendo atingida através da troca de íons da camada intermediária do filossilicato por cátions orgânicos, como, por exemplo, íons de amônio alquilado.

20 Como já anteriormente observado, para a obtenção de nanocompósitos de poliolefinas, uma das estratégias que tem recebido maior atenção nos últimos anos é a polimerização *in situ*, na qual se utiliza um filossilicato que apresenta no espaçamento interlamelar um iniciador ou um catalisador da reação de polimerização de um monômero olefinico, 25 permitindo eliminar, assim, barreiras entálpicas e entrópicas, associadas à intercalação de filossilicatos hidrofílicos com polímeros apolares.

Entre os primeiros trabalhos nesta área, destaca-se o de O'Hare e cols. (Tudor, J.; Willington, L.; O'Hare, D.; Royan, B., *Chem. Commun.*, 1996, 2031), o qual reporta a intercalação de um catalisador

Ziegler-Natta catiônico no espaçamento interlamelar de um filossilicato, após a proteção da superfície interna do filossilicato com metilaluminoxano. Estes pesquisadores evidenciaram a formação de oligômeros de polipropileno, no entanto não confirmaram a obtenção de uma esfoliação do filossilicato após polimerização.

Assim, 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 e que o iniciador e/ou catalisador não seja desativado por impurezas. Entre os catalisadores podemos citar os baseados em zircônio e paládio 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). Por exemplo, o trabalho desenvolvido por Geoffry W. Coates e cols. no qual o catalisador é um complexo de paládio, $[\{2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{NC}_6\text{H}_3\text{Pr}^i_{2-2,6}\}\text{Pd}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Me}] [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2-3,5)_4]$, e a carga inorgânica um filossilicato do tipo fluorohectorita. Neste trabalho os autores obtiveram nanocompósitos de polietileno. No entanto, o polímero sintetizado é altamente ramificado e de baixo peso molecular, na ordem de $2,6 \times 10^5$ g/mol, de acordo com a análise de Cromatografia de Permeação em Gel (Bergmann, J.S.; Chen, H.; Giannelis, E.P.; Thomas, M.G.; Coates, G.W., *Chem. Commun.*, 1999, 21, 2179).

O trabalho reportado por Kwak S. e cols. (Yong-Hyun Jin, Hong-Jo Park, Seung-Soon Im, Seung-Yeop Kwak, Soonjong Kwak, *Macromol. Rapid Commun.* 2002, 23, 135-140) relata o processo de obtenção de um nanocompósito de polietileno através de uma polimerização *in situ* em etapa única baseado em um catalizador Ziegler-Natta ligado quimicamente ao sal de amônio quaternário presente no espaçamento interlamelar do filossilicato. Os autores reportam a obtenção de nanocompósitos de

polietileno com polímeros de peso molecular da ordem de até 1×10^5 g/mol, de acordo com a análise de Cromatografia de Permeação em Gel. O processo de secagem empregado no pré-tratamento da argila utilizada não favorece a formação de um complexo ativo do catalisador que leve à formação de polietileno de alto peso molecular, devido à provável retirada ineficiente de impurezas presentes na argila, contribuindo para a inativação do catalisador utilizado.

O documento US2005/0014915 descreve a preparação de polietileno via polimerização *in situ* na presença de um filossilicato, um ativador não-alumoxano, e um complexo de metal de transição que apresenta pelo menos um ligante piridínico suportado em um material inorgânico poroso, especificamente sílica. Neste trabalho, foram obtidos polietilenos de alto peso molecular, na ordem de 4 a 5×10^6 g/mol e uma densidade na ordem de $0,30 \text{ g/cm}^3$. No entanto, no processo de obtenção, faz-se necessária a utilização de um suporte inorgânico no espaçamento interlamelar do filossilicato, especificamente sílica, que apresente um área superficial da ordem de 10 a $900 \text{ m}^2/\text{g}$, um volume de poro entre 0,1 a 4 mL/g , um tamanho de partícula de 10 a 500 nm e um tamanho de poro entre 10 a 1000 \AA . Além disso, é necessário que o suporte inorgânico seja submetido a um tratamento térmico de 50 a 400°C e a uma modificação química da superfície do mesmo com composto de organoalumínio, organosilicona ou organoboro tais como hexametildisilazane (HMDS), processos extremadamente caros para proporcionar um material que seja competitivo com os plásticos de engenharias e outros materiais já disponíveis no mercado. Adicionalmente, o documento não cita qualquer melhoria nas propriedades mecânicas do produto obtido pelo processo.

Por sua vez, o documento US2003/0027711 descreve o processo de preparação de um sistema catalítico composto pelo complexo TiCl_4 -filossilicato, para uso na síntese de nanocompósitos de poliolefinas.

Neste processo, os autores utilizam um composto de magnésio selecionado do grupo formado pelo $MgCl_2$, $Mg(OR)_2$ e MgR_2 , onde R corresponde a um grupo alquil que apresenta entre 1 a 8 átomos de carbono, e um reagente doador de elétron, especificamente um grupo cicloalcóxi substituído por alcóxilano que atua como suporte para o catalisador $TiCl_4$. Através deste procedimento, são obtidos nanocompósitos de poliolefinas com cadeias poliméricas que apresentam um tamanho na ordem de 1×10^6 g/mol e um módulo de Yong menor do que 1000 MPa. Desta forma, não foram atingidas as propriedades apresentadas pelos nanocompósitos de polietileno de ultra alto peso molar.

O documento US 2005/0139545 A1 descreve um processo de preparação de nanocompósitos de poliolefinas contendo filossilicatos esfoliados na matriz polimérica. Neste trabalho, o filossilicato pode opcionalmente ser tratado previamente com composto contendo silício ou com compostos metálicos monoalquílicos. No entanto, não é reportado ganho nas propriedades mecânicas apresentado pela esfoliação do filossilicato quando atingida na matriz polimérica, assim como o tamanho das cadeias poliméricas obtidas e, portanto, não se descreve a síntese de nanocompósitos de polietileno de alto e de ultra alto peso molecular.

OBJETIVOS DA INVENÇÃO

Em vista do exposto, constitui um objetivo da invenção o provimento de um processo simples e de baixo custo para obtenção de nanocompósitos de poliolefina de ultra alto peso molecular e alta performance.

O produto obtido através do processo da presente invenção apresenta peso molecular na faixa de $1,5 \times 10^5$ a 5×10^6 g/mol, melhores propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, enquanto mantendo as propriedades óticas.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo de síntese de

nanocompósitos de poliolefinas de ultra alto peso molecular e alta performance compreendendo duas etapas de polimerização, em que a primeira etapa consiste na polimerização *in situ* de uma olefina no espaçamento interlamelar de um filossilicato organofílico, de modo a se obter uma
5 esfoliação eficiente das partículas do filossilicato na matriz polimérica, e a segunda etapa consiste na posterior polimerização de uma olefina realizada no meio compreendendo o nanocompósito de poliolefina obtido na primeira etapa de polimerização, de modo a se obter uma poliolefina de ultra alto peso molecular e com propriedades térmicas, mecânicas e de barreira melhoradas,
10 enquanto mantendo as propriedades óticas.

Na dita primeira etapa de polimerização do processo de síntese da presente invenção utiliza-se um catalisador suportado na lamela do filossilicato organofílico e, deste modo, localizado no espaçamento interlamelar da estrutura do filossilicato, o catalisador sendo idealmente do
15 tipo Ziegler-Natta.

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

De acordo com a invenção, o filossilicato organofílico empregado 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 $(CH_2)_n$, o dito silicato sendo, preferencialmente, a
25 montmorilonita.

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

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

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

5 A Figura 1 mostra um fluxograma do processo de polimerização do nanocompósito de polietileno de ultra alto peso molecular e alta performance aqui descrito e reivindicado.

A Figura 2 representa um gráfico do Módulo de Armazenamento (E') em função da temperatura dos nanocompósitos de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) da presente invenção.
10 MMT representa montmorilonita.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção consiste em um processo para a preparação de nanocompósitos de poliolefinas de ultra alto peso molecular e alta performance envolvendo duas etapas de polimerização.

15 A primeira etapa de polimerização do processo da presente invenção consiste na preparação de um nanocompósito poliolefinico através da polimerização *in situ* de uma olefina no espaçamento interlamelar de um filossilicato organofílico, de modo a se obter uma esfoliação e dispersão eficiente das lamelas do filossilicato, a nível nanométrico, na matriz
20 polimérica.

Para tal, prepara-se um sistema catalítico filossilicato organofílico/catalisador (aqui por diante denominado **CAT-1**) através da ativação preferencial, porém opcional, de um filossilicato organofílico e posterior intercalação de um catalisador, idealmente do tipo Ziegler-Natta, no
25 espaçamento interlamelar do filossilicato organofílico ativo.

O filossilicato organofílico utilizado para a síntese do nanocompósito de poliolefina da presente invenção consiste em uma argila, especificamente 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 R-OH, onde R é igual a $(CH_2)_n$. O processo da presente invenção não exige que a argila ou filossilicato organofílico inicialmente
5 utilizado se encontre com granulometria na ordem dos nanômetros, isso devido ao fato de que o processo da presente invenção provê a esfoliação das lamelas do filossilicato a nível nanométrico.

A ativação opcional do filossilicato organofílico pode ser feita por meio de um dos dois procedimentos abaixo relacionados:

10 **Procedimento 1:** Ativação do filossilicato organofílico sob vácuo a uma pressão variando entre 10^{-2} e 10^{-6} mbar por um período de 4 a 10 horas, a uma temperatura entre 120 e 160°C; ou

Procedimento 2: Ativação do filossilicato organofílico em um leito fluidizado sob fluxo de N_2 a uma temperatura entre 120 e 160°C, por um
15 período de 4 a 10 horas.

O catalisador Ziegler-Natta adequado para a presente invenção consiste em um composto compreendendo um metal de transição do grupo 4-8 da Tabela Periódica, preferencialmente um metal de transição do grupo 4-6, e um ou mais ligantes que satisfaçam a valência do metal. Os ligantes são
20 preferencialmente halogeneto, alcóxi, hidróxi, oxo, alquil, e combinações dos mesmos. O catalisador Ziegler-Natta idealmente empregado compreende Ti, V ou Cr, mais preferencialmente Ti, incluindo halogeneto de titânio, alcóxidos de titânio, halogenetos de vanádio e misturas dos mesmos, especialmente $TiCl_3$, $TiCl_4$, misturas de $VOCl_3$ com $TiCl_4$, e misturas de VCl_4
25 com $TiCl_4$. Os catalisadores Ziegler-Natta apropriados ainda incluem compostos de metal de transição em mistura com vários halogenetos de metal, tais como $TiCl_3$ com cloreto de magnésio ou misturas de VCl_4 e $TiCl_4$ com cloreto de alumínio. O catalisador mais idealmente empregado consiste no $TiCl_4$.

O catalisador adequado à primeira etapa de polimerização é intercalado no filossilicato organofílico (argila) opcionalmente ativado previamente, que atuará como suporte. Tal intercalação é atingida através das seguintes etapas:

5 (i) Suspensão da argila ativada em um solvente orgânico volátil, na proporção de 70-150g argila/L;

(ii) Adição de 100-2000 μmols do catalisador/g de argila à suspensão anterior e agitação mecânica por 1-4h;

10 (iii) Adição de um agente redutor na mistura obtida em (ii), seguida de agitação mecânica constante por 1-6h; e

(iv) A mistura obtida em (iii) é então filtrada e lavada com solvente puro para retirada do excesso de metal não intercalado. Após processo de lavagem o produto é seco a 40-80°C sob vácuo por 8-15h, obtendo-se o sistema catalítico CAT-1.

15 Uma vez preparado o sistema catalítico CAT-1, este é direcionado à primeira etapa de polimerização da olefina.

Inicialmente, purga-se um reator autoclave com fluxo de nitrogênio a uma temperatura de 60-100°C. Em seguida, adiciona-se entre 1 a 4 L de solvente, 10 a 150 mL de um co-catalisador e de 5 a 15 g do sistema catalítico CAT-1 preparado conforme acima definido, em suspensão em solvente. Por fim, adiciona-se o gás olefínico a uma pressão entre 2 a 15 atm, realizando-se a polimerização *in situ* da olefina a uma temperatura de 20 a 100°C por um tempo de 10 a 60 min, de forma a obter-se um nanocompósito poliolefínico.

25 A segunda etapa de polimerização é conduzida sequencialmente e no meio compreendendo o nanocompósito de poliolefina obtido na primeira etapa de polimerização, de modo a obter-se um nanocompósito poliolefínico de ultra alto peso molecular.

Sendo assim, uma vez finalizada a primeira etapa de

polimerização, despressuriza-se o reator contendo o nanocompósito poliolefinico preparado, na temperatura de polimerização, e adiciona-se 10-30 mg de um catalisador consistindo em um sistema catalítico particularmente adequado para a produção de polímeros com elevado peso molecular, tal como o definido na patente brasileira PI9203645-7 ou no pedido de patente brasileiro PI0503371-3, daqui por diante denominado **CAT-2**. Posteriormente, adiciona-se novamente gás olefinico a pressão entre 2 a 15 atm, e realiza-se a polimerização a uma temperatura de entre 20 e 100°C por um tempo de 45 min a 6 horas. Finalmente, despressuriza-se o reator, recolhendo-se o material e filtrando-se o polímero de ultra alto peso molecular e alta performance. Lavar com água e solução alcoólica o produto obtido e secar em estufa até massa constante.

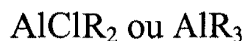
O sistema catalítico particularmente adequado para a produção de polímeros de ultra alto peso molecular da presente invenção é definido na patente brasileira PI9203645-7 ou no pedido de patente brasileiro PI0503371-3. Mais especificamente, este sistema catalítico compreende um co-catalisador e pelo menos um dentre os componentes catalíticos preparados a partir da reação de um composto orgânico de magnésio contendo oxigênio, um composto orgânico de titânio contendo oxigênio e, opcionalmente, um halogeneto de titânio e um composto orgânico de vanádio contendo oxigênio, com um agente redutor, preferencialmente halogeneto de alumínio, seguindo-se opcionalmente com um tratamento térmico dos ditos componentes catalíticos antes da adição do co-catalisador.

Uma grande variedade de monômeros olefinicos, incluídas olefinas C_{2-20} , pode ser utilizada para a obtenção dos nanocompósitos da presente invenção. Preferencialmente, são empregados olefinas e dienos conjugados e não-conjugados, tais como

etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, butadieno, isopreno, e seus copolímeros, mais preferencialmente, homopolímeros e copolímeros constituídos por propileno e etileno, e suas misturas.

5 O solvente apropriado para a presente invenção é qualquer solvente orgânico volátil ou uma mistura de solventes orgânicos voláteis. Os solventes orgânicos preferencialmente indicados apresentam de 3 a 8 carbonos, como por exemplo tolueno, n-heptano, estireno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, n-octano, isopropilbenzeno, n-hexano, 10 ciclohexeno, benzeno, 1-penteno, 2-metil-1-buteno; preferencialmente tolueno ou n-hexano.

O agente redutor utilizado no processo de intercalação do catalisador tipo Ziegler-Natta no filossilicato organofílico, para obtenção do sistema catalítico CAT-1, e os co-catalisadores que compõem os sistemas 15 catalíticos empregados nas duas etapas de polimerização são representados pela fórmula:



onde R representa metil, etil, isobutil ou terc-butil.

O agente redutor ou co-catalisador idealmente empregado é o cloreto de dietil alumínio (DEAC).

20 Os nanocompósitos de poliolefinas de ultra alto peso molecular e alta performance de acordo com a presente invenção apresentam substancial melhoria nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, em comparação com similares obtidos mediante processos convencionais de polimerização e apresentam pesos moleculares entre 25 $1,5 \times 10^5$ a 5×10^6 g/mol.

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

1. Preparação do sistema catalítico filossilicato organofilico/catalisador (CAT-1):

1.1. Ativação do filossilicato organofilico:

Ativação do filossilicato organofilico sob vácuo por 8h, a
5 150°C;

1.2. Intercalação do catalisador TiCl_4 no espaçamento interlamelar do filossilicato organofilico ativo:

1.2.1. Suspensão da argila em hexano ou tolueno, na proporção de 100g argila/L;

10 1.2.2. Adição de 1500 μmols de TiCl_4 /g de argila à suspensão anterior e agitação mecânica por 2h;

1.2.3. Redução do complexo TiCl_4 (Ti^{IV}) a TiCl_3 (Ti^{III}) através da adição de 15 mmols de cloreto de dietil alumínio (DEAC) na mistura (Al/Ti=10), seguida de agitação mecânica constante por 4h;

15 1.2.4. Filtração e lavagem com solvente da mistura obtida no item 1.2.3. Após processo de lavagem, o produto é seco a 60°C, sob vácuo por 12h, obtendo-se o sistema catalítico CAT-1;

2. Processo de polimerização:

20 2.1. Purgar o reator de autoclave com fluxo de nitrogênio a temperatura de 80°C;

2.2. Adicionar em torno de 2L de n-hexano, 80mL de co-catalisador cloreto de dietilalumínio (DEAC), e de 10g do sistema catalítico filossilicato organofilico/catalisador CAT-1, em suspensão em solvente;

25 2.3. Adicionar o gás olefínico a uma pressão de 6bar, e realizar a polimerização a uma temperatura de 60°C, por um tempo de 15min;

2.4. Despressurizar o reator, na temperatura de polimerização, e adicionar 20mg do sistema catalítico CAT-2. Posteriormente, adicionar novamente o gás olefínico a pressão de 6bar, e realizar a polimerização a uma temperatura de 60°C por um tempo de 1-2h;

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

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

5 EXEMPLOS

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

10 Inicialmente, alguns testes foram realizados para avaliação dos efeitos gerados pelos dois procedimentos propostos para ativação do filossilicato organofílico, conforme a presente invenção, na eficiência da intercalação do catalisador TiCl_4 . Os resultados encontram-se apresentados na Tabela 1.

15 O teste identificado como *branco* corresponde à intercalação direta do TiCl_4 na argila, sem a realização de um pré-tratamento e posterior redução do TiCl_4 com cloreto de dietil alumínio (DEAC). Tomou-se este sistema como referência para avaliar a necessidade de tratamento prévio do filossilicato e eficiência das ativações
20 realizadas.

Os procedimentos 1 e 2 de ativação da argila foram conduzidos em conformidade com o relatório descritivo, sob vácuo ou fluxo de N_2 , por 8 horas, a 150°C . A intercalação do TiCl_4 no espaçamento interlamelar do filossilicato organofílico ativado foi realizada como sugerida
25 na forma de concretização preferida da presente invenção apresentada no relatório descritivo.

Após a preparação dos sistemas catalíticos, foram realizadas análises de Ti, através de espectrofotometria de UV visível, nos filossilicatos organofílicos.

Tabela 1: Avaliação dos procedimentos de ativação da argila:

Ativação	Nº de mols de Ti <i>inicial</i> ($\mu\text{mol/g}$ de argila)	Ti (%) ^a	Rendimento de Intercalação (%) ^b
Branco (<i>Não ativada</i>)	814	3,9	50
Procedimento 1 (<i>Vácuo/150 °C</i>)	355	1,7	22
Procedimento 2 (<i>N₂/150 °C</i>)	250	1,2	15

^a Calculado via Espectrofotometria de UV visível.

^b Obtido a partir da razão entre o número de mols adicionados inicialmente e obtidos pela análise de UV.

Após o preparo do sistema catalítico CAT-1 constituído pelo TiCl_4 intercalado à argila, foram realizados os testes de polimerização do etileno a fim de avaliar a influência do procedimento de ativação da argila na atividade do sistema catalítico. Os resultados respectivos foram apresentados na Tabela 2.

Os testes de polimerização foram conduzidos conforme as condições apresentadas nos itens 2.1 a 2.3 da concretização preferida descrita no relatório descritivo.

10 **Tabela 2:** Resultados das polimerizações:

Ativação	Nº de mols de Ti <i>inicial</i> ($\mu\text{mol/g}$ de argila)	Massa de polímero (g)	Atividade Catalítica (kg de PE/ mol Ti. h)
Branco (<i>Não ativada</i>)	814	103	13
Procedimento 1 (<i>Vácuo/150 °C</i>)	355	85	25
Procedimento 2 (<i>N₂/150 °C</i>)	250	40	16

Os resultados acima comprovam a importância da ativação prévia do filossilicato organofílico utilizado, uma vez que uma menor atividade catalítica (13 kg PE / g Ti.h) foi observada no catalisador preparado a partir da argila não ativada, embora apresentasse maior número de mols de Ti remanescentes após o processo de intercalação e lavagem.

Esse comportamento pode ser explicado pela reação entre o TiCl_4 e a umidade presente na argila não-tratada resultando em dióxido de titânio (TiO_2), o qual, por não ser solúvel nos solventes de lavagem,

permanece como uma impureza no produto final. Desta forma, apenas uma pequena parte do metal presente no sistema catalítico está ativo para polimerização.

5 Comparando-se os diferentes procedimentos empregados para a ativação das argilas, observou-se maior eficiência do procedimento 1, tendo em vista a atividade catalítica observada, 25 kg PE / g Ti.h, frente a 16 kg PE / g Ti.h, obtida com a argila ativada em fluxo de N₂.

10 Posteriormente, foram conduzidos diferentes ensaios, cujos resultados encontram-se apresentados na Tabela 3, objetivando a obtenção de polietileno de ultra alto peso molecular. O percentual de argila mostrado na Tabela 3 representa o percentual em massa de argila no produto final. A viscosidade intrínseca foi medida segundo a norma ASTM D-4020.

15 O ensaio 1 corresponde a um Exemplo Comparativo, uma vez que não foi conduzido de acordo com as condições da presente invenção, tendo sido empregado apenas o sistema catalítico CAT-1. A polimerização procedeu-se, portanto, em etapa única, resultando em um nanocompósito de polietileno com menor peso molecular ($2,7 \times 10^6$ g/mol), quando comparado aos demais polímeros obtidos nos diferentes ensaios.

20 De forma análoga, o ensaio 6 representa um Exemplo Comparativo, na medida em que apenas o sistema catalítico CAT-2 foi utilizado. Como pode ser observado, não houve esfoliação e dispersão eficiente das lamelas do filossilicato organofílico, a nível nanométrico, na matriz polimérica, já que o teor de argila foi nulo no produto final, embora um ultra alto peso molecular tenha sido atingido.

25 Os ensaios 2 a 5 foram realizados em conformidade com a presente invenção, mais especificamente de acordo com as condições definidas na forma de concretização preferida apresentada no relatório descritivo. A primeira etapa de polimerização foi conduzida por 15 minutos nos ensaios 2 a 5, enquanto diferentes tempos de reação foram empregados na

segunda etapa de polimerização, resultando em produtos diferenciados, mas igualmente incorporando as melhorias asseguradas com o processo novo e inventivo aqui descrito e reivindicado.

Tabela 3 : Reações de Polimerização do Etileno utilizando os sistemas catalíticos CAT1 e CAT2 separadamente, bem como a combinação dos mesmos:

Ensaio	Catalisador (Tempo de polimerização)	Rendimento (g)	Argila (%)	Viscosidade Intrínseca (dL/g)	Peso Molecular polímero (x10 ⁶ g/mol)
1	CAT-1 (2h)	103	4,6	13,7	2,7
2	CAT-1 (1h15 min) CAT-2 (2 h)	230	3,5	19,5	4,7
3	CAT-1 (15 min) CAT-2 (1h 45 min)	213	4,7	18,7	4,3
4	CAT-1 (15 min) CAT-2 (1h 30 min)	130	7,5	17,0	3,5
5	CAT-1 (15 min) CAT-2 (1h)	90	11,4	17,6	3,9
6	CAT-2 (2h)	87	-	21,1	5,1

A caracterização dos nanocompósitos de poliolefinas também foi realizada através da análise de suas propriedades dinâmico-mecânicas, a partir de corpos de prova obtidos através de termoformagem. Na técnica de análise dinâmico-mecânica, a amostra é submetida a uma deformação ou tensão oscilatória, normalmente senoidal, medindo-se a força ou tensão resultante, utilizando especificamente neste estudo um DMA Modelo Q-800 da T.A. Instrument, no qual as amostras foram submetidas à deformação senoidal de amplitude de 0,10 mm à frequência de 1 Hz. As amostras foram aquecidas na faixa de temperatura de -150 a 100 °C, com uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹.

Através deste estudo, foi notado que os nanocompósitos de poliolefinas apresentam melhores propriedades mecânicas, especificamente um melhor módulo de armazenamento, como pode ser observado pelo gráfico da Figura 2, onde (a) representa o produto obtido no ensaio 6, (b) representa o produto obtido no ensaio 2 e (c) representa o produto obtido no ensaio 4 da

Tabela 3.

Comparando-se, por exemplo, a amostra do ensaio 1 (branco) com o nanocompósito de polietileno contendo 3,5% m/m de filossilicato organofilico (ensaio 2), tem-se um aumento do 10% do valor de módulo de armazenamento a 23°C, nomeadamente variando de 1231 para 1355 MPa. Já o nanocompósito de polietileno contendo 7,5% m/m de filossilicato organofilico (ensaio 4) apresenta um aumento de 25% no valor do módulo de armazenamento, que elevou-se de 1231 para 1528 MPa.

Sendo assim, o percentual de argila mostrou-se dependente do tempo empregado na segunda etapa de polimerização do processo da presente invenção, de modo que reduzindo-se o tempo de polimerização, obteve-se um produto com maior teor de argila, embora com menor peso molecular. O teor de argila incorporado ao nanocompósito polimérico, contudo, determinou as propriedades finais dos produtos.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de síntese de nanocompósitos de poliolefinas de ultra alto peso molecular, caracterizado pelo fato de compreender duas etapas de polimerização, em que a primeira etapa consiste na polimerização *in situ* de uma olefina no espaçamento interlamelar de um filossilicato organofílico, e a segunda etapa consiste na posterior polimerização de uma olefina realizada no meio compreendendo o nanocompósito de poliolefina obtido na primeira etapa de polimerização.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que na primeira etapa de polimerização utiliza-se um sistema catalítico filossilicato organofílico/catalisador preparado através da ativação de um filossilicato organofílico e posterior intercalação de um catalisador do tipo Ziegler-Natta no espaçamento interlamelar do filossilicato organofílico.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o filossilicato organofílico consiste em uma argila modificada com íons ônio quaternários, onde pelo menos um grupo substituinte corresponde a um ROH, sendo R igual a $(CH_2)_n$.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a ativação do filossilicato organofílico é feita sob vácuo ou em leito fluidizado sob fluxo de nitrogênio, por um período de 4 a 10 horas, a uma temperatura entre 120 e 160°C.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o catalisador Ziegler-Natta é um composto compreendendo um metal de transição do grupo 4-8 da Tabela Periódica e um ou mais ligantes que satisfaçam a valência do metal.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o metal de transição é Ti, V ou Cr e os ligantes são selecionados dentre halogeneto, alcóxi, hidróxi, oxo, alquil e combinações dos mesmos.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o catalisador Ziegler-Natta é $TiCl_4$.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a intercalação do catalisador Ziegler-Natta no espaçamento interlamelar do filossilicato organofílico (argila) é atingida através das seguintes etapas:

(i) Suspensão da argila ativada em um solvente orgânico volátil, na proporção de 70-150g argila/L;

(ii) Adição de 100-2000 μ mols do catalisador/g de argila à suspensão anterior e agitação mecânica por 1-4h;

(iii) Adição de um agente redutor na mistura obtida em (ii), seguida de agitação mecânica constante por 1-6h; e

(iv) A mistura obtida em (iii) é então filtrada e lavada com solvente puro, o produto sendo seco a 40-80°C sob vácuo por 8-15h.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a primeira etapa de polimerização compreende as etapas de purgar um reator autoclave com fluxo de nitrogênio a uma temperatura de 60-100°C, adicionar entre 1 a 4 L de solvente, 10 a 150 mL de um co-catalisador e de 5 a 15 g do sistema catalítico filossilicato organofílico/catalisador, em suspensão em solvente, adicionar gás olefínico a uma pressão entre 2 a 15 atm, realizando-se a polimerização *in situ* da olefina a uma temperatura de 20 a 100°C por um tempo de 10 a 60 min, obtendo-se um nanocompósito poliolefínico.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que na segunda etapa de polimerização emprega-se um sistema catalítico adequado para a produção de polímeros de ultra alto peso molecular.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o sistema catalítico adequado para a produção de polímeros

de ultra alto peso molecular é como o definido na patente brasileira PI9203645-7 ou no pedido de patente brasileiro PI0503371-3.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o sistema catalítico empregado na segunda etapa de polimerização compreende um co-catalisador e pelo menos um dentre os componentes catalíticos preparados a partir da reação de um composto orgânico de magnésio contendo oxigênio, um composto orgânico de titânio contendo oxigênio e, opcionalmente, um halogeneto de titânio e um composto orgânico de vanádio contendo oxigênio, com um agente redutor, preferencialmente halogeneto de alumínio, seguindo-se opcionalmente com um tratamento térmico dos ditos componentes catalíticos antes da adição do co-catalisador.

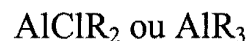
13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 12, caracterizado pelo fato de que a segunda etapa de polimerização compreende as etapas de despressurizar o reator contendo o nanocompósito poliolefinico preparado na primeira etapa de polimerização, adicionar 10-30 mg do sistema catalítico adequado para a produção de polímeros de ultra alto peso molecular, adicionar novamente gás olefinico a pressão entre 2 a 15 atm, e realizar a polimerização a uma temperatura de entre 20 e 100°C por um tempo de 45 min a 6 horas.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a olefina é selecionada dentre etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, butadieno, isopreno, e seus copolímeros, mais preferencialmente, homopolímeros e copolímeros constituídos por propileno e etileno, e suas misturas.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 8 ou 9, caracterizado pelo fato de que os solventes orgânicos apresentam de 3 a 8 carbonos, como por exemplo tolueno, n-heptano, estireno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, n-octano, isopropilbenzeno, n-hexano,

ciclohexeno, benzeno, 1-penteno, 2-metil-1-buteno; preferencialmente tolueno ou n-hexano.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 8, 9 ou 12, caracterizado pelo fato de que o agente redutor utilizado no processo de intercalação do catalisador tipo Ziegler-Natta no filossilicato organofílico, e os co-catalisadores que compõem os sistemas catalíticos empregados nas duas etapas de polimerização são representados pela fórmula:



onde R representa metil, etil, isobutil ou terc-butil.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o agente redutor ou co-catalisador empregado é o cloreto de dietil alumínio (DEAC).

18. Nanocompósito de poliolefina de ultra alto peso molecular, caracterizado pelo fato de ser obtido pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 17.

19. Nanocompósito, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de apresentar substancial melhoria nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira e pesos moleculares entre $1,5 \times 10^5$ e 5×10^6 g/mol.

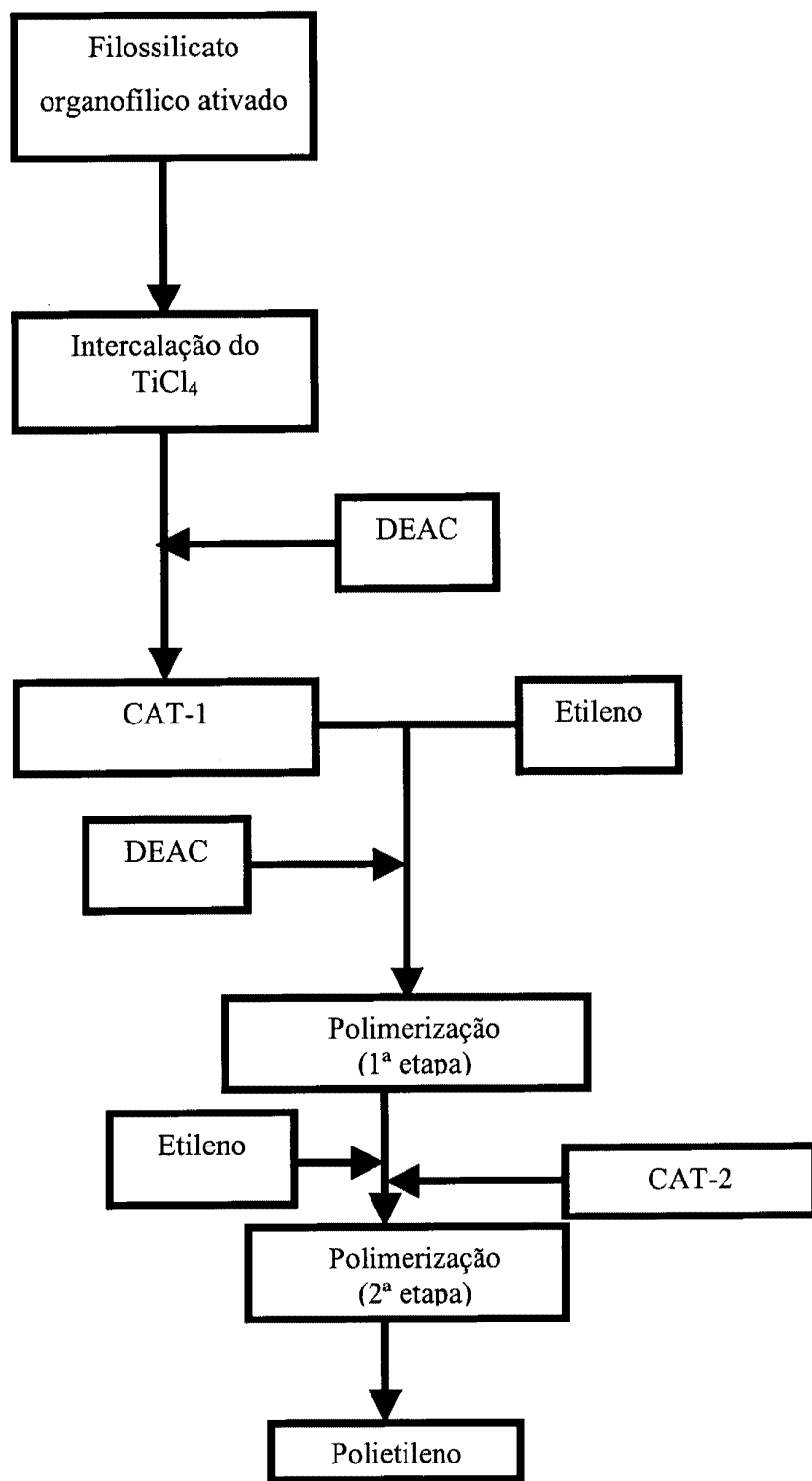
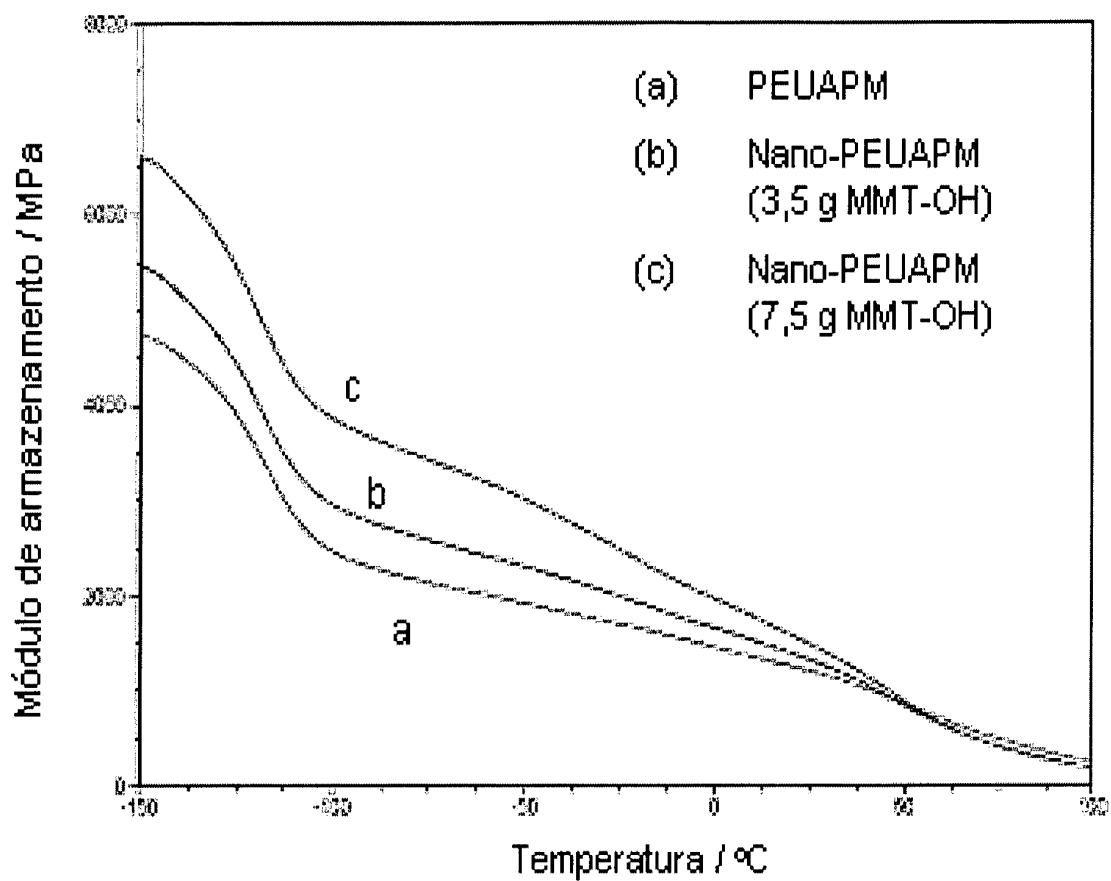


FIG.1

**Fig. 2**

RESUMO

“PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIOLEFINAS DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR, E, NANOCOMPÓSITO DE POLIOLEFINA DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR”

5 A presente invenção refere-se a um processo de síntese de nanocompósitos de poliolefinas de ultra alto peso molecular e alta performance compreendendo duas etapas de polimerização, em que a primeira etapa consiste na polimerização *in situ* de uma olefina no espaçamento interlamelar de um filossilicato organofílico, de modo a se obter uma
10 esfoliação eficiente das partículas do filossilicato na matriz polimérica, e a segunda etapa consiste na posterior polimerização de uma olefina realizada no meio compreendendo o nanocompósito de poliolefina obtido na primeira etapa de polimerização, de modo a se obter uma poliolefina de ultra alto peso molecular e com propriedades térmicas, mecânicas e de barreira melhoradas,
15 enquanto mantendo as propriedades óticas.