

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

(21) **PI 1004393-4 A2**

(22) Data de Depósito: 27/04/2010
(43) Data da Publicação: 14/02/2012
(RPI 2145)



(51) *Int.Cl.:*
C08J 3/00
C08K 3/04
C08K 7/00

(54) Título: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM GRAFITE EXPANDIDO E NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS

(73) Titular(es): Fundação Universidade Federal de São Carlos, Nacional de Grafite Ltda., Nanopol Inovação e Pesquisa de Compósitos Poliméricos Ltda

(72) Inventor(es): Alessandra Lucas Marinelli, Alexandre Maciel Miranda, Henrique Finocchio, José Augusto Marcondes Agnelli, José Donato Ambrósio, Marcio Kobayashi

(57) Resumo: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM GRAFITE EXPANDIDO E NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS. É descrito um processo de obtenção de nanocompósitos poliméricos com grafite expandido moído, a partir de misturas com 10% a 80% em peso de grafite expandido moído e um termoplástico, processar a mistura em misturador termocinético obtendo masterbatch, diluir o masterbatch com termoplástico para obter misturas diluídas com 0,1 a 20% de grafite moído, extrusão das misturas obtendo nanocompósitos e moldagem dos nanocompósitos. Os nanocompósitos apresentam propriedades mecânicas aperfeiçoadas a partir da adição de 0,1% em peso de grafite. As aplicações dos nanocompósitos se estendem de peças para automóveis, carcaças para eletroeletrônicos até embalagens multicamadas.

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM GRAFITE EXPANDIDO E NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção pertence ao campo dos nanocompósitos poliméricos, mais especificamente, a nanocompósitos poliméricos com grafite expandido moído, com melhoria de todas as propriedades mecânicas do produto final.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Assim como o diamante, o grafite natural é uma forma especial de carbono puro. A estrutura básica do grafite consiste de estruturas hexagonais de átomos de carbono, que formam redes planares lamelares com fracas ligações de Van der Waals entre as lamelas conforme observado na Figura 1a. Vide a este respeito os artigos por Delobel, R., et al. "Halogen-free fire retardancy: Overview and new approaches", *Polymer Additives & Colours Articles*, disponível em www.specialchem4polymers.com, 26 de março de 2001 e Shen, K., e Schilling, B., "Recent Advances with Expandable Graphite in Intumescent Flame Retardant Technology", disponível em www.nyacol.com.

Estas características são responsáveis pelas propriedades físicas e químicas do grafite, tais como: excelentes condutividades térmica e elétrica; excelentes propriedades lubrificantes; alta resistência à oxidação, particularmente à elevadas temperaturas. Devido à sua estrutura lamelar, átomos ou pequenas moléculas podem ser intercalados entre as lamelas de grafite. Durante este processo, grafite expansível é produzido, conforme pode ser visto na figura 1b. Usualmente, os ácidos sulfúrico, nítrico e acético são utilizados como agentes de intercalação, e oxidantes (H_2O_2 , HNO_3 e $KMnO_4$) são utilizados para introduzir estes ácidos entre as camadas de grafite. Após este processo os *flakes* são neutralizados, lavados e secos. Uma vez que as espécies de intercalação ficam seladas

dentro da estrutura do grafite, o grafite expansível é um pó seco, de acidez mínima.

Sob a influência de calor, num aquecimento rápido entre 700 e 1000 °C, as lamelas se separam como um acordeão, como uma esponja, e os
5 grãos de grafite se expandem, dando origem a um material de forma vermicular, com uma estrutura esponjada, típica de acordeão, que é o grafite expandido, conforme pode ser visto na Figura 2, conforme o artigo por Chen, G., et al., “Dispersion of Graphite Nanosheets in a Polymer Matrix and the Conducting Property of the Nanocomposites”, Polymer
10 Engineering and Science, 2001, Vol. 41, N° 12. A expansão do grafite pode ocorrer também sob a ação de microondas ou radio frequência. Dependendo da especificação do material, a expansão pode começar em temperaturas tão baixas quanto 150°C e podem ocorrer repentinamente e rapidamente. No caso de expansão livre, o volume final pode ser centenas
15 de vezes maior do que o volume inicial do grafite. As propriedades do grafite expansível, i.e, sua temperatura de início de expansão e o seu grau de expansão, são definidos pela qualidade da intercalação (proporção de camadas intercaladas) e pelo agente de intercalação. Características importantes incluem: tamanho das partículas, conteúdo de carbono e
20 voláteis. Sob moagem, cisalhamento ou por agitação ultra-sônica, é possível obter lamelas de espessura da ordem de 5 a 10 nm (formada por aproximadamente 10 a 20 lamelas de estruturas hexagonais de carbono), conforme a Figura 3, vide Chen, G. , et al, “Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites”, *Carbon* 41, 2003, pp.579– 625.

25 Daqui por diante no presente relatório o termo grafite expandido será usado ao se referir ao grafite expandido moído.

Os nanocompósitos poliméricos representam uma alternativa radical aos polímeros carregados e blendas convencionais. Em contraste com sistemas convencionais, o reforço em nanocompósitos tem pelo

menos uma de suas dimensões na escala nanométrica (0-100 nm). Esta característica faz com que os nanorreforços, sejam inorgânicos (argila, sílica, alumina, etc.) ou orgânicos (nanotubos de carbono, celulose, grafite expandido moído esfoliado, etc.), melhorem o desempenho total/global do material acessando novas propriedades e utilizando fenômenos de sinergia entre materiais.

Os materiais nanométricos são reforços mais efetivos do que os similares micrométricos porque uma pequena quantidade de um nanomaterial causa um enorme melhoria de propriedades da matriz polimérica levando a compósitos mais leves, de menor custo e fácil processabilidade. Além disso, a transferência de tensão da matriz para o nano reforço é mais eficiente, devido à área superficial bastante aumentada, assumindo uma boa adesão na interface. Também, o comprimento a ser percorrido para a propagação de uma trinca se torna mais longo, melhorando assim a resistência e a tenacidade do material.

Recentemente, nanocompósitos baseados em silicatos lamelares têm atraído atenção especial como um método efetivo, simples e relativamente barato para melhorar as propriedades dos polímeros pela adição de pequenas quantidades de argilas organicamente modificadas, levando à criação de um compósito onde as partículas de reforço estão distribuídas na matriz polimérica a nível nanométrico. Dependendo da natureza da distribuição das lamelas de argila na matriz, a morfologia gerada pode produzir os chamados nanocompósitos intercalados com uma alternância regular das lamelas de silicatos e monocamadas de cadeias poliméricas, ou nanocompósitos esfoliados (delaminados), onde as lamelas estão aleatoriamente e homoganeamente distribuídas na matriz polimérica. A adição de uma argila organicamente modificada à matriz polimérica para produzir nanocompósitos intercalados ou esfoliados promove a melhora de propriedades mecânicas, de barreira e

estabilidade térmica e dimensional da matriz polimérica. A sua principal limitação do seu potencial está nas suas baixas condutividades elétrica e térmica.

Existem algumas aplicações comuns às de compósitos com cargas condutivas que não são preenchidos por compósitos à base de argila, conforme pode ser constatado nos artigos por Kalaitzido, K., Fukushima, H., Drzal, L.T. “ Mechanical and Electrical Properties of Exfoliated Graphite Platelet Polypropylene Nanocomposites”, Antec2004, 1533-1537, Kalaitzido, K., Fukushima, H., Drzal, L.T.m “Effect of Processing and Aspect Ratio on the percolation Threshold of Exfoliated Graphite-Polypropylene Nanocomposites”, Antec2005, 1422-1426 e Fukushima, H., Drzal, L.T., “Graphite Nanocomposites: Nylon 6 and Nylon 66 Systems”, Antec2005, 1943-1947, principalmente no que se refere às condutividades térmica e elétrica, tais como dissipação eletrostática, blindagem contra interferência eletromagnética (EMI) e de rádio frequência (RF), dissipação de calor/alta condutividade térmica.

Assim, o grafite expandido é uma excelente alternativa para aplicações comerciais que requeiram ambas: a melhoria de propriedades físico-mecânicas e condutividades térmica e elétrica do produto final. O grafite expandido é uma excelente alternativa às argilas e aos nanotubos de carbono, pois combina o baixo custo e a estrutura lamelar da argila às superiores propriedades mecânicas, térmicas e elétricas dos nanotubos.

Conforme mencionado anteriormente, o grafite é formado por folhas de grafeno – estruturas planas de carbono, da espessura de um átomo, em que cada carbono se liga a três vizinhos, o que resulta num desenho semelhante a uma colméia de hexágonos. O grafite se forma pela sobreposição destas folhas como num maço de papel. No fullereno, o C60, as ligações atômicas estão organizadas em superfícies curvas semelhantes a uma bola de futebol. Os nanotubos de carbono também

resultam da organização de átomos de carbono em folhas, como no grafite, mas em lugar de estarem empilhadas, cada folha se enrola num cilindro. O tubo que resulta de uma só folha é chamado de nanotubo de parede única. Quando várias folhas se enrolam de maneira concêntrica, tem-se o nanotubo de parede múltipla. Todas estas estruturas são formas alotrópicas de carbono puro, assim como o diamante. Cada “nano lamela” de grafite expandido consiste de cerca de 10 a 20 folhas de grafeno, e considerando que a distância do plano basal do grafite é de 0,335 nm estima-se uma espessura da média dos nano *flakes* de grafite da ordem de 5-10nm .

Os nanotubos de carbono possuem propriedades mecânicas não usuais, e excelentes propriedades eletrônicas, no entanto, apresentam altíssimo custo. Além disso, só são produzidos em escala comercial e vendidos em décimos de gramas no Brasil. Por exemplo, a empresa belga Nanocyl® fornece o produto a cerca de 500€/g; já a americana Carbon Nanotechnologies a cerca de 500 US\$/g. Estes preços estão diminuindo, mas ainda assim o preço é muito alto. Além disso, separá-los depois de produzidos é bastante difícil, fazendo com que o seu grau de pureza, diâmetro, etc. ainda não sejam homogêneos.

Neste contexto, uma alternativa economicamente viável ao uso dos nanotubos de carbono é o grafite expandido que é um abundante mineral natural e é um dos materiais mais rígidos (Módulo de Young ≈ 1060 GPa), diversas vezes o módulo da argila e muitas ordens de magnitude maior do que o dos plásticos de engenharia convencionais, além de excelentes condutividades térmica e elétrica. Em oposição a outros materiais, tais como negro de fumo, o nano grafite expandido moído (nGE) (preço: ≈ 15 R\$/kg), melhora as propriedades mecânicas na

maioria dos compósitos, em particular a rigidez, resistência à tração, alongamento na ruptura e resistência ao impacto.

As principais vantagens de uso do nano grafite expandido moído (nGE) em nanocompósitos poliméricos são: ser uma matéria prima nacional abundante e de baixo custo; possuir excelentes condutividades 5 térmica e elétrica e melhores propriedades mecânicas, se comparadas às argilas organofílicas comumente utilizadas para a fabricação de nanocompósitos; é o material mais rígido encontrado na natureza, podendo agir como agente de reforço; é uma alternativa economicamente viável à utilização dos nanotubos de carbono em 10 nanocompósitos poliméricos; estes nanocompósitos podem ser produzidos com técnicas de fabricação usuais no processamento de polímeros, a custos competitivos para a maioria das aplicações industriais e comerciais. Fornecem facilidade de uso, baixo custo e 15 excelente desempenho em relação a outros materiais.

A Tabela 1 a seguir apresenta uma comparação entre as propriedades dos principais nano reforços utilizados em polímeros: argila, nanotubos, celulose e grafite.

20

25

TABELA 1

	Argila Esfoliada	Nanotubo de Carbono VGCF	Nanotubos de BN esfoliados	Nanofibras de celulose	Grafite expandido Esfoliado ou moído
Estrutura Física	Lamelas $\approx 1 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$	Cilindros NT – $1 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm}$ VGCF – $20 \text{ nm} \times 100 \mu\text{m}$	lamelas	Agulhas – fibras- feixes	Lamelas $1 \text{ nm} \times 1-40 \mu\text{m}$
Estrutura Química	SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3	Grafenos (<i>chair</i> , <i>zigzag</i> , <i>chiral</i>)	Nitreto de boro	celulose	Grafenos
Interações	Pontes H dipolo- dipolo	$\pi - \pi$	Pontes H	Pontes H	$\pi - \pi$
Módulo sob Tração (TPa)	0,17	NT 1,0-1,7 VGCF 0,25- 0,5	≈ 1	$\approx 0,13$	≈ 1
Resist. Tração (GPa)	≈ 1	NT 180 VGCF 3-7	?	10	$\approx 10-20$
Resistividade e Elétrica (Ωcm)	1010- 1016	NT 50×10^{-6} VGCF $5-100 \times 10^{-3}$	isolante	1010- 1016	$\approx 50 \times 10^{-6} \parallel$ $\approx 1 \perp$
Condutividade de Térmica (W/mK)	$6,7 \times 10^{-1}$	NT 3000 VGCF 20- 2000	≈ 3000	isolante	$3000 \parallel$ $6 \perp$
Coefficiente de Expansão Térmica	8- 16×10^{-6}	1×10^{-6}	$\approx 1 \times 10^{-6}$	$8-16 \times 10^{-6}$	$\approx 1 \times 10^{-6} \parallel$ $29 \times 10^{-6} \perp$
Densidade (g/cm^3)	2,8 – 3,0	NT 1,2 – 1,4 VGCF 1,8 – 2,1	$\approx 2,0$	1,5	$\approx 2,0$

Naturalmente, as propriedades desejadas para a matriz polimérica dependerão do tamanho, densidade e orientação das lamelas.

A empresa brasileira Nacional de Grafite é líder mundial no mercado de grafite e possui a tecnologia para a produção do grafite expandido, ou nano grafite (nGE). Por ser um país que possui uma imensa reserva desta matéria-prima, o Brasil poderá ser pioneiro em uma série de aplicações.

A grande maioria dos artigos técnico-científicos e patentes sobre o uso do grafite expandido em nanocompósitos tem sido publicada pelo grupo do Prof. Dr. Drzal, alguns já citados acima, e ainda Drzal, L.T., Fukushima, H., Do, I., *“Exfoliated Graphite Nanoplatelets (xGnP) A Carbon Nanotube Alternative for Modifying the Properties of Polymers and Composites”*, disponível em www.xgsciences.com; Kalaitzidou, K., Fukushima, H., Drzal L.T., *“Mechanical properties and morphological characterization of exfoliated graphite–polypropylene nanocompósitos”*, Composites: Part A 38 (2007) 1675–1682; Kalaitzidou, K., Fukushima, H., Drzal L.T., *“A new compounding method for exfoliated graphite–polypropylene nanocomposites with enhanced flexural properties and lower percolation threshold”*, Composites Science and Technology 67 (2007) 2045–2051; Kalaitzidou, K., Fukushima, H., Askeland, P., Drzal L.T., *“The nucleating effect of exfoliated graphite nanoplatelets and their influence on the crystal structure and electrical conductivity of polypropylene nanocomposites”*, Journal of Materials Science, 43,8, 2895-2907, 2008; Fukushima, H., Drzal L.T., Rook, B.P., Rich, M.J., *“Thermal Conductivity of Exfoliated Graphite Nanocomposites”*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 85 (2006) 1, 235–238; Drzal, L.T., Fukushima, H., Expanded Graphite and Products Produced Therefrom, Pedido publicado norte-americano US 2006/0148965 A1; Drzal, L.T., Fukushima, H., Expanded Graphite and

Products Produced Therefrom, Pedido de patente publicado norte-americano US 2006/0231792 A1; Drzal, L.T., et al. Continuous Process for Producing Exfoliated Nano-graphite platelets, Pedido de patente publicado norte-americano US 2006/0241237; Drzal, L.T., Fukushima, H.,
5 Expanded Graphite and Products Produced Therefrom, Pedido de patente publicado norte-americano US 2006/0127621 A1.

Avaliando as propriedades mecânicas e elétricas de nanocompósitos de PP com nGE, Drzal et al nos artigos citados acima no presente relatório observaram aumento na resistência à flexão comparável à de outros aditivos condutivos e reforçantes, e no módulo sob flexão superior a todos os outros aditivos, mas concluíram que não houve esfoliação do grafite, propondo inclusive a modificação da mesma para trabalhos futuros. Uma vantagem adicional citada pelos autores é a boa processabilidade dos compósitos. Com relação às propriedades
10 elétricas, o material se tornou condutivo a partir de aproximadamente 6% de nGE. Os autores também determinaram que o potencial de aplicação de nGE como reforço de PP pode produzir compósitos multifuncionais, vide o artigo Kalaitzidou, K., Fukushima,H.,Drzal L.T., *"Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets"*, Carbon 45 (2007) 1446–1452, os compósitos sendo obtidos a partir do estado fundido por extrusão, seguido de moldagem por injeção. Quando propriamente orientadas, as lamelas de nGE podem não apenas conferir maior rigidez à matriz polimérica, mas também reduzir o seu coeficiente de expansão térmica em duas
15 direções (em oposição aos compósitos fibrilares, onde a melhora em apenas uma direção é observada), melhorar as suas propriedades de barreira a gases (tanto quanto ou ainda mais do que as argilas organofílicas comumente utilizadas) e aumentar a sua condutividade térmica.
20

Poirier, P.E. et al, em "*Partially Oxidized Graphite in Polypropylene Grafted maleic Anhydride*, 476-480, Antec2006 verificaram que a adição de PP-g-AM resultou em uma melhora na dispersão das lamelas de grafite, uma vez que os grupos químicos C=O e C-O resultantes do processo de oxidação na obtenção do grafite expandido reagiram com o anidrido maleico do compatibilizante, explicando assim o comportamento elétrico semicondutivo obtido em Gopakumar, T.G., Pagé, J.Y.S., "*Polypropylene/Graphite Nanocomposites by Thermo-Kinetic Mixing*", Polymer Engineering and Science, 44: 1162-1169, 2004. Chen, X-M et al "*Novel electrically conductive polypropylene/graphite nanocomposites*", J. of Mat. Sci. Letters 21, 2002, 213– 214, também verificaram a reação dos grupamentos químicos da nGE e do PP-g-AM.

Em um estudo mais recente Drzal et al. "*Mechanical properties and morphological characterization of exfoliated graphite–polypropylene nanocomposites*", Composites: Part A 38 (2007) 1675–1682 observaram um aumento substancial no módulo de flexão e resistência ao impacto de nanocompósitos de PP com nGE com partículas de 1 µm de diâmetro, maior do que o aumento observado em reforços baseados em carbono de uso comercial, tais como negro de fumo, fibras de carbono crescidas a vapor (VGCF) e obtidas a partir de PAN (PAN-CF). A concentração ótima obtida para os nanocompósitos foi de 3% em volume.

Kalaitzidou, K., Fukushima,H.,Drzal L.T. desenvolveram em "*A new compounding method for exfoliated graphite–polypropylene nanocomposites with enhanced flexural properties and lower percolation threshold*", Composites Science and Technology 67 (2007) 2045–2051 um outro método de obtenção de nanocompósitos de PP com nGE aonde o grafite expandido é colocado em um banho ultrassônico com álcool isopropílico e após um certo tempo, PP em pó é adicionado à solução e devido à agitação ultrassônica, as lamelas de grafite são

depositadas nas superfícies dos pós de PP. Após a secagem de todo o sistema, segue-se o processamento por extrusão. Os nanocompósitos obtidos por este método apresentaram semicondutividade elétrica em concentrações de nGE menores do que os obtidos por extrusão apenas e por solução, além de melhores propriedades mecânicas sob flexão, indicando uma melhor dispersão das lamelas de nGE.

Em um outro estudo, os autores Kalaitzidou, K. et al , “The nucleating effect of exfoliated graphite nanoplatelets and their influence on the crystal structure and electrical conductivity of polypropylene nanocomposites”, *Journal of Materials Science*, 43,8, 2895-2907, 2008 verificaram um forte efeito nucleante da nGE sobre o PP aumentando a temperatura e a taxa de cristalização do PP, porém o índice de cristalinidade do PP permaneceu inalterado. Este resultado indica o potencial de diminuição dos tempos de moldagem por injeção, impactando em um aumento de produtividade. Foi verificado também que o nGE induz à formação da fase β do PP, que possui maior resistência ao impacto do que as fases α (a mais comum) e a γ (geralmente obtida sob deformação).

O mesmo efeito nucleante do nGE sobre o PP foi observado por Nagasawa, S, et al. “Crystallization of polypropylene containing nucleators”, *Polymer* 46 (2005) 5241–5250 e Causin, V., et al. “Morphological and structural characterization of polypropylene/conductive graphite nanocomposites”, *European Polymer Journal* 42 (2006) 3153–3161.

Na literatura de patentes devem ser citados ainda os seguintes documentos.

O pedido publicado norte-americano US 20040127621 A1 descreve a produção de nanocompósitos de resina epóxi com até 50 % em volume de nanografite. Descreve também a forma de obtenção da

nanografite ou grafite expandido a partir do grafite intercalado ou grafite expansível, utilizando microondas ou radiofrequência, seguidas pela moagem em moinhos de bolas. No momento da expansão são adicionados monômeros dos polímeros com os quais serão obtidos os nanocompósitos. É proposta a obtenção de nanocompósitos com diversos outros polímeros: termoplásticos, termofixos - poliamidas, poliésteres, poliéteres, poliuretanos, polisiloxanos), fenol-formaldeídos, uréia-formaldeídos, melamina-formaldeído, poli(óxido de etileno), policaprolactamas, poliacido láctico, poliimidas, poliolefinas, poliacetal, celulosas, polissulfetos, contendo menos que 8% de grafite expandido em peso. O método é diferente daquele da presente invenção, uma vez que o grafite que origina o grafite expandido é obtido em microondas ou radiofrequência já na presença do monômero do polímero que se deseja utilizar para a fabricação do compósito.

O pedido publicado norte-americano US 20020054995 A1 propõe um método alternativo para a produção de grafite expandido sem o processo de intercalação. Quando misturado a polímeros, este grafite aumenta o módulo elástico, HDT, resistência à tração e a condutividade elétrica. Os nanocompósitos podem ser obtidos por extrusora de rosca dupla, seguido de injeção, extrusão, casting, sopro, termoformagem a vácuo, pultrusão. Polímeros apropriados, mas não limitados a: poliamidas, polietilenos, polipropilenos, poliestirenos, policarbonatos, epóxis, poliimidas, polímeros fluorados, acrílicos, poliacrílicos, poliésteres, ésteres cianatos e termofixos. O grafite usado como matéria-prima é diferente e também as quantidades, como uso a partir de 5% (5 a 20%), enquanto no presente processo, 1% em peso de grafite já produz excelentes resultados, e até o melhor resultado para certas propriedades, vide Figura 9 do presente pedido.

A patente US 5.882.570 apresenta a utilização de grafite expandido como uma alternativa para a reciclagem de grafite expansível usado em baterias. Termoplásticos: PPS e LCP, para a obtenção de plásticos eletricamente condutivos. Compósitos híbridos com fibras de carbono cobertas com níquel. A matriz termoplástica é diversa daquela utilizada no presente pedido.

A patente US 6.746.626 B2 propõe o uso do grafite expandido comprimido seguido por moagem. Composições: 1-99% de grafite, 1-20% de interesse particular. Polímeros utilizados: PPS, PA66, PC, PPO, ABS, PP, HDPE, TPO e resina fenólica. O objetivo é a fabricação de artigos para dissipação eletrostática, que possam ser pintados por pintura eletrostática.

O pedido publicado norte-americano US2007/015884 A1 trata de compósitos que utilizam fibras de grafite e não grafite expandido na forma de flakes.

O pedido publicado norte-americano US2005/0127329 A1 apresenta um método para formar nanocompósitos baseado em uma mistura de diversos tipos de nanopartículas com polímeros e solventes, com necessidade de retirar o solvente por evaporação ou coagulação. Apresenta exemplos de nanocompósitos com nanotubos de carbono e poli(p-fenileno benzobistiazola), nanofibras de carbono e poliuretano termoplástico (TPU), nanografite e epóxi, nanosílica e epóxi, nanofibras de carbono e epóxi. Propõe a extensão do método para diversos outros tipos de polímeros termoplásticos e termofixos: poliolefinas, epóxios, silícones, policarbonatos, acrílicos, poliamidas, poliuretanos. Como nanopartículas: nanografite, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, nanoóxidos cerâmicos, silicatos lamelares. O método descrito utiliza solventes e compostos termofixos para a preparação dos compósitos, o que não é o caso na presente invenção.

O pedido publicado norte-americano US2005/0032966 A1 descreve um método de obtenção de nanocompósitos através da mistura de grafite intercalado (precursor do grafite expandido) com oligômeros seguida por uma etapa de polimerização. Há exemplos para poliamidas, com destaque para propriedades de dissipação eletrostática e retardância de chama. O método seria aplicável também para poliuretanos, PU's e poliésteres. Este documento faz uso de oligômero durante a expansão do grafite, seguido pela polimerização, o que não é o caso no presente pedido.

Seria portanto interessante que a técnica dispusesse de um processo de preparação de nanocompósitos poliméricos dotados de propriedades mecânicas aperfeiçoadas utilizando grafite expandido em baixas concentrações a partir de *masterbatch* em misturador termocinético seguido de extrusão em rosca dupla.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De um modo amplo, a invenção trata de um processo de obtenção de nanocompósitos poliméricos com grafite expandido moído e aditivos para compatibilização, o nanocompósito sendo obtido a partir de *masterbatch* em misturador termocinético seguido de extrusão em rosca dupla.

Assim, a invenção provê um processo de obtenção dos ditos nanocompósitos a partir de *masterbatch* em misturador termocinético seguido de extrusão em rosca dupla ou equipamento equivalente.

A invenção provê também nanocompósitos poliméricos com grafite expandido moído obtidos através do processo inventivo.

A invenção provê ainda um processo com relação custo/benefício altamente vantajosa na obtenção de nanocompósitos poliméricos, que

dispensa técnicas sofisticadas de compatibilização química e processamento.

A invenção provê também um processo de obtenção de nanocompósito que, incorporando entre 0,1 e 20% em peso do grafite
5 expandido a uma poliolefina como o PP ou seus copolímeros, resulta em melhoria de todas as suas propriedades mecânicas como um todo, não havendo melhora de uma em detrimento da outra.

A invenção provê adicionalmente nanocompósitos poliméricos com excelente processabilidade, os nanocompósitos sendo moldados por
10 injeção sob as mesmas condições do polímero puro, utilizando-se apenas a metade da pressão de injeção, isto é, grande economia de energia durante o processamento.

A invenção provê também nanocompósitos poliméricos obtidos por injeção da mesma peça na mesma injetora utilizando-se menores
15 pressões do que aquelas utilizadas para injetar o polímero puro ou ainda injetar a peça de nanocompósito em uma máquina de menor porte, sempre com economia de energia.

A invenção provê ainda nanocompósitos poliméricos úteis em diversas aplicações do setor automobilístico, particularmente aquelas em
20 que seja necessário aliar as boas propriedades mecânicas às propriedades elétricas do material, ainda em peças onde se deseja realizar pintura eletrostática ou ainda que exijam a capacidade de dissipação eletrostática (mangueiras e tanque de combustíveis), como pára-choques, caixas de espelho, componentes estruturais tais como
25 pilares de sustentação, tanques e linhas de combustíveis, interior das portas, maçanetas, grades de radiador, sistema de ventilação, calotas, tubos de entrada e saída de ar, e outras.

A invenção provê também nanocompósitos poliméricos úteis em Eletroeletrônicos, como carcaças e peças de diversos equipamentos como TV's, celulares, computadores, e similares.

5 A invenção provê ainda nanocompósitos poliméricos úteis em salas limpas para uso em produtos/componentes que necessitem Blindagem EMI/RFI, Dissipação Eletrostática, proteção ESD.

A invenção provê também nanocompósitos poliméricos úteis em embalagens de equipamentos eletroeletrônicos que necessitem de dissipação eletrostática, blindagem eletromagnética e proteção ESD.

10 A invenção provê adicionalmente nanocompósitos poliméricos úteis em embalagens multicamadas: embalagens de agrotóxicos e tanques de combustíveis, filmes internos, com propriedades de barreira a gases, permitindo um avanço da vida de prateleira dos alimentos sem a necessidade da utilização de aditivos químicos, embalagens com maior
15 resistência ao risco, e recicláveis.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A FIGURA 1 anexa é uma representação esquemática da estrutura química do grafite. FIGURA 1A: Grafite natural e FIGURA 1B: grafite intercalado (expansível).

20 A FIGURA 2 anexa é uma micrografia do grafite intercalado após expansão em alta temperatura. FIGURA 2A: Micrografia do grafite expandido. FIGURA 2B: Micrografia do grafite expandido em maior aumento.

A FIGURA 3 anexa é uma micrografia do grafite expandido após
25 expansão seguida por moagem.

A FIGURA 4 anexa é um gráfico de Resistência à Tração na Ruptura dos nanocompósitos de cPP com grafite.

A FIGURA 5 anexa é um gráfico da Elongação na Ruptura dos nanocompósitos de cPP com grafite.

A FIGURA 6 anexa é um gráfico de Resistência à Tração no Escoamento dos nanocompósitos de cPP com grafite.

A FIGURA 7 anexa é um gráfico da Elongação no Escoamento dos nanocompósitos de cPP com grafite

5 A FIGURA 8 anexa é um gráfico do Módulo de Young (Automático) dos nanocompósitos de cPP com grafite.

A FIGURA 9 anexa é um gráfico da Resistência ao Impacto Izod dos nanocompósitos de cPP com grafite.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

10 Embora os experimentos detalhados na invenção sejam dirigidos para polipropileno (PP) e seus copolímeros, é evidente para os especialistas que os métodos empregados e descritos na invenção se aplicam igualmente a vários outros polímeros termoplásticos, as adaptações necessárias para o processo estando ao alcance dos
15 técnicos da área e integralmente compreendidas no escopo da presente invenção.

Os polímeros úteis para os compósitos da presente invenção são selecionados dentre polipropilenos e seus copolímeros (PP), polietilenos e seus copolímeros (PE), poliestireno (PS), terpolímero de estireno-butadieno-acrilonitrila (ABS), copolímero de estireno acrilonitrila (SAN), politereftalato de etileno (PET), politereftalato de trimetileno (PTT), poliacetal ou polióxido de metileno (POM), polióxido de fenileno (PPO), politereftalato de butileno (PBT), poliamidas (PA6, PA6,6, PA11, PA12, PA6,10), poliftalamidas (PPA), polihidroxibutirato (PHB), poli(butileno adipato tereftalato) (PBAT), poliacetato de vinila (PVAc), EVA, poli(metacrilato de metila) (PMMA), poliuretano termoplástico (TPU), copolímero estireno acrilonitrila (SAN), policarbonato (PC), polimetacrilato de metila (PMMA), policloreto de vinila (PVC), policloreto de vinilideno (PVDC), polifluoreto de vinilideno (PVDF) e similares.

25

Um aspecto da invenção é o processo de preparação de nanocompósitos poliméricos a partir de masterbatch em misturador termocinético seguido de extrusão em rosca dupla ou equipamento equivalente.

5 Um outro aspecto da invenção é constituído pelos nanocompósitos poliméricos obtidos através do dito processo.

Nos experimentos que levaram à preparação dos nanocompósitos objeto do presente pedido utiliza-se um compatibilizante para a combinação PP-grafite que é um copolímero comercial de polipropileno enxertado com 1% em peso de anidrido maleico (PP-g-MA). Outros compatibilizantes conhecidos e utilizados na técnica também são úteis, como PP-g-AA.

A proporção do compatibilizante PP-g-MA no masterbatch varia desde 1% até 10%, com um valor típico de 4%.

15 Alternativamente, o processo é conduzido em ausência de compatibilizante.

O masterbatch pode conter entre 10 e 80% em peso de grafite, com um valor típico de 20%.

No decorrer das pesquisas que levaram ao presente pedido é utilizado o EP200K, um copolímero heterofásico de PP, denominado no presente relatório como cPP. O compósito da invenção usa então cPP e PP-g-MA.

O grafite expandido é um material comercializado pela Nacional de Grafite Ltda. A distribuição do tamanho de partícula do grafite expandido moído comercial está compreendida entre 7 e 30 micra, de tamanho de flake. A espessura está entre 10 e 50 nm.

A proporção de grafite expandido no nanocompósito varia desde 0,1 a 20% em peso do peso total da composição, com valores típicos entre 1 e 3% em peso

Inicialmente é preparado um masterbatch ou concentrado de grafite expandido com o compatibilizante e cPP. As misturas diluídas são preparadas a partir de cPP e parte do concentrado em uma extrusora de rosca dupla, os compósitos extrudados são moldados por injeção e as propriedades térmicas e mecânicas são avaliadas por testes padrão.

O processo da invenção compreende pois as etapas de:

- a) Preparar misturas contendo entre 10% e 80% em peso de grafite expandido moído, o balanço sendo constituído de um polímero termoplástico;
- b) processar as misturas de a) em misturador termocinético, obtendo masterbatches;
- c) diluir os masterbatches processados em b) com proporções de polímero termoplástico para obter misturas diluídas contendo entre 0,1 e 20% em peso de grafite moído;
- d) submeter as misturas diluídas de c) a extrusão para obter nanocompósitos extrudados; e
- e) moldar os nanocompósitos extrudados de d).

A moldagem é feita por termoformagem, moldagem a vácuo ou moldagem rotacional.

A seguir esses procedimentos são detalhados.

- **Preparação dos compósitos**

Masterbatches (concentrados) contendo 20% de grafite expandido, 4% de PP-g-MA e 76% de cPP, em peso, (100% se refere ao peso final do concentrado) são previamente obtidos em um misturador termocinético. As borras de material fundido são então prensadas e após resfriamento são moídas.

O cPP puro e suas misturas com concentração final de 1, 3, 5, 10 e 20% de grafite expandido em peso são processadas a partir da diluição do *masterbatch* na matriz de cPP em uma extrusora industrial de rosca

dupla, onde o perfil de temperatura, o controle de dosagem e a velocidade de rotação das roscas são as variáveis ajustadas do processo.

- **Moldagem por injeção**

5 O processo de moldagem por injeção é utilizado para a confecção de corpos de prova dos compósitos produzidos por extrusão, para os ensaios de tração e impacto.

Uma vantagem observada é a possibilidade de injetar os compósitos numa mesma velocidade de injeção utilizando-se somente 10 50% da pressão necessária em relação ao copolímero puro, o que resulta em economia de energia durante o processamento.

- **Caracterização dos compósitos**

As propriedades avaliadas dos nanocompósitos são as suas propriedades mecânicas: resistência à tração e ao impacto, uma vez que 15 o material utilizado deverá apresentar um balanço entre estas propriedades;

Resistência à Tração e ao Impacto

Os ensaios de tração são realizados segundo a norma ASTM D638:03 - "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics" em 20 uma máquina universal de ensaios modelo 5569, marca INSTRON, utilizando-se os corpos de prova injetados segundo a norma.

Resistência ao impacto Izod:

São utilizados 10 corpos de prova com 4,1 mm de espessura e com entalhe de 2,2 mm, para o cálculo da resistência ao impacto média. 25 Os ensaios são realizados de acordo com norma ASTM D256 - "Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics" em uma máquina de impacto instrumentada, modelo Resil 25R, com pêndulo de 4,0 J na temperatura ambiente.

Em relação às propriedades mecânicas, observa-se que de uma forma geral, o efeito do grafite sobre a resistência à tração do cPP é bastante positivo para as concentrações de 1 e 3 % em peso (0,5 e 1,5% em volume) de grafite (vide Figura 4), 65 a 100 % de aumento no módulo elástico (vide Figura 8), e resistência à tração, 150% de aumento na
5 alongação na ruptura (vide Figura 5).

Na concentração de 5% em peso de grafite, as propriedades praticamente se igualam às do copolímero puro, e acima desta concentração uma piora é observada sendo este comportamento típico
10 de um nanocompósito.

O copolímero de PP utilizado é heterofásico, o que significa que possui partículas de borracha EPR dispersas em uma matriz de PP. Originalmente este copolímero já possui alta resistência ao impacto. A adição de grafite expandido aumenta ainda mais a resistência ao impacto
15 deste material nas concentrações de 1 e 3% em peso.

A Tabela 2 a seguir compila as propriedades mecânicas dos nanocompósitos da invenção. Os dados para o composto controle, cPP isento de grafite adicionado, também são fornecidos.

TABELA 2

Quantidade de grafite, % peso	Resistência ao Impacto* (kJ/m ²)	Resistência à Tração no escoamento (MPa)	Elongação no escoamento (%)	Resistência à Tração na Ruptura (MPa)	Elongação na Ruptura (%)	Módulo de Young (GPa)
0	49,9	24,6	9,9	12,7	30,0	0,6
1	64,9	22,3	4,9	15,7	75,4	1,1
3	58,9	22,8	5,0	16,1	41,5	1,1
5	28,9	23,2	5,1	16,3	35,2	1,1
10	19,2	23,4	5,3	16,1	28,5	1,1
20	13,6	23,7	5,8	17,4	24,9	1,1

20

A invenção representa portanto uma abordagem muito interessante devido à excelente relação custo/benefício tendo em vista a economia de

energia no processamento dos compósitos, além de utilizar técnicas simples que dispensam grandes esforços de compatibilização química.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de obtenção de nanocompósitos poliméricos com grafite expandido, caracterizado por compreender as etapas de:
 - 5 a. Preparar misturas contendo entre 10% e 80% em peso de grafite expandido moído, o balanço sendo constituído de um polímero termoplástico;
 - b. processar as misturas de a) em misturador termocinético, obtendo masterbatches;
 - 10 c. diluir os masterbatches processados em b) com proporções de polímero termoplástico para obter misturas diluídas contendo entre 0,1 e 20% em peso de grafite moído;
 - d. submeter as misturas diluídas de c) a extrusão para obter nanocompósitos extrudados; e
 - e. moldar os nanocompósitos extrudados de d).
- 15 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a mistura da etapa a) conter adicionalmente entre 1 e 10% de copolímero compatibilizante.
3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por a proporção de copolímero compatibilizante ser de 4% em peso.
- 20 4. Processo de acordo com as reivindicações 2 e 3, caracterizado por o copolímero compatibilizante ser selecionado dentre PP-g-MA e PP-g-AA.
5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os nanocompósitos conterem entre 1 e 3% em peso de grafite em pó.
- 25 6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o polímero termoplástico ser selecionado dentre polipropilenos e seus copolímeros (PP), polietilenos e seus copolímeros (PE), poliestireno (PS), terpolímero de estireno-butadieno-acrilonitrila (ABS), copolímero de estireno acrilonitrila (SAN), politereftalato de

etileno (PET), politereftalato de trimetileno (PTT), poliacetal ou polióxido de metileno (POM), polióxido de fenileno (PPO), politereftalato de butileno (PBT), poliamidas (PA6, PA6,6, PA11, PA12, PA6,10), poliftalamidas (PPA), polihidroxitirato (PHB),
5 poli(butileno adipato tereftalato) (PBAT), poliacetato de vinila (PVAc), EVA, poli(metacrilato de metila) (PMMA), poliuretano termoplástico (TPU), copolímero estireno acrilonitrila (SAN), policarbonato (PC), polimetacrilato de metila (PMMA), policloreto de vinila (PVC), policloreto de vinilideno (PVDC), polifluoreto de
10 vinilideno (PVDF) e similares, utilizados isoladamente ou combinados em qualquer proporção.

7. Nanocompósitos poliméricos com grafite expandido obtidos pelo processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizados por compreenderem uma proporção entre 0,1% e 20% em peso, em
15 relação ao peso total da composição, de grafite expandido moído, o balanço sendo constituído de pelo menos um polímero termoplástico.

8. Nanocompósitos de acordo com a reivindicação 7, caracterizados por a proporção de grafite expandido moído ser de 1% a 3% em
20 peso.

9. Nanocompósitos de acordo com a reivindicação 7, caracterizados por o polímero termoplástico ser selecionado dentre polipropilenos e seus copolímeros (PP), polietilenos e seus copolímeros (PE), poliestireno (PS), terpolímero de estireno-butadieno-acrilonitrila (ABS), copolímero de estireno acrilonitrila (SAN), politereftalato de
25 etileno (PET), politereftalato de trimetileno (PTT), poliacetal ou polióxido de metileno (POM), polióxido de fenileno (PPO), politereftalato de butileno (PBT), poliamidas (PA6, PA6,6, PA11, PA12, PA6,10), poliftalamidas (PPA), polihidroxitirato (PHB),

poli(butileno adipato tereftalato) (PBAT), poliacetato de vinila (PVAc), EVA, poli(metacrilato de metila) (PMMA), poliuretano termoplástico (TPU), copolímero estireno acrilonitrila (SAN), policarbonato (PC), polimetacrilato de metila (PMMA), policloreto de vinila (PVC), policloreto de vinilideno (PVDC), polifluoreto de vinilideno (PVDF) e similares, utilizados isoladamente ou combinados em qualquer proporção.

- 5 10. Nanocompósitos de acordo com a reivindicação 7, caracterizados por apresentarem propriedades mecânicas aperfeiçoadas de impacto, resistência à tração e alongação por adição de 10 quantidades de grafite de somente 0,1% em peso.
11. Nanocompósitos de acordo com a reivindicação 7, caracterizados por a injeção dos mesmos ser efetuada utilizando somente 50% da 15 pressão necessária em relação ao termoplástico de controle isento de grafite, com economia de energia durante o processamento.
12. Nanocompósitos de acordo com a reivindicação 7, caracterizados por a injeção dos mesmos ser efetuada em máquinas de menor 20 porte do que aquelas necessárias para a injeção do termoplástico de controle isento de grafite, com economia de energia durante o processamento.
13. Nanocompósitos de acordo com a reivindicação 7, caracterizados por serem aplicados em peças para o setor automobilístico conjugando propriedades mecânicas e elétricas do material, em 25 peças destinadas a pintura eletrostática ou que exijam a capacidade de dissipação eletrostática.
14. Nanocompósitos de acordo com a reivindicação 13, caracterizados por ditas peças compreenderem pára-choques, caixas de espelho, componentes estruturais selecionados dentre pilares de sustentação, tanques e linhas de combustíveis, interior de portas,

maçanetas, grades de radiador, sistema de ventilação, calotas, tubos de entrada e saída de ar, e similares.

15. Nanocompósitos de acordo com a reivindicação 7, caracterizados por encontrar aplicação em carcaças para eletroeletrônicos.
- 5 16. Nanocompósitos de acordo com a reivindicação 7, caracterizados por encontrar aplicação em produtos/componentes que necessitem Blindagem EMI/RFI, Dissipação Eletrostática e proteção ESD.
17. Nanocompósitos de acordo com a reivindicação 7, caracterizados por encontrar aplicação em embalagens de equipamentos
10 eletroeletrônicos que necessitem de dissipação eletrostática, blindagem eletromagnética e proteção ESD.
18. Nanocompósitos de acordo com a reivindicação 7, caracterizados por encontrar aplicação em embalagens multicamadas.
19. Nanocompósitos de acordo com a reivindicação 18, caracterizados
15 por as embalagens multicamadas serem selecionadas dentre embalagens de agrotóxicos e tanques de combustíveis, filmes internos com propriedades de barreira a gases, permitindo um avanço da vida de prateleira dos alimentos sem a necessidade da utilização de aditivos químicos, embalagens com maior resistência
20 ao risco, e recicláveis.

FIG. 1A

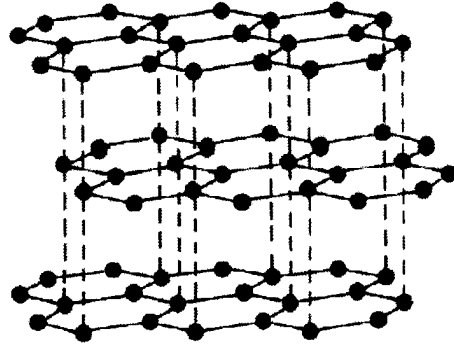


FIG. 1B

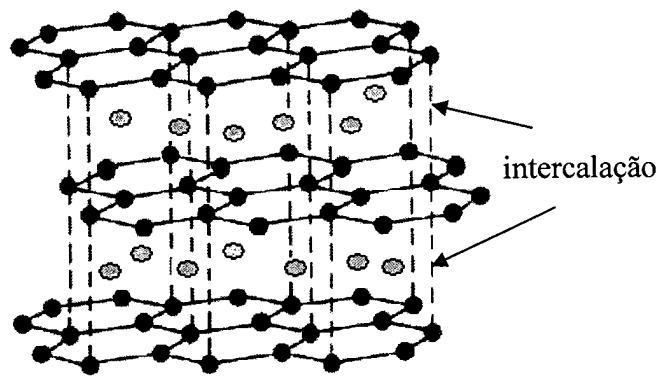


FIG. 2A

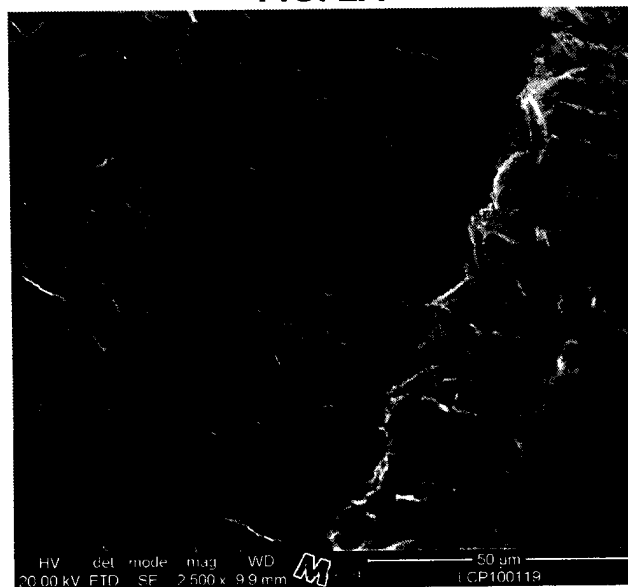


FIG. 2B

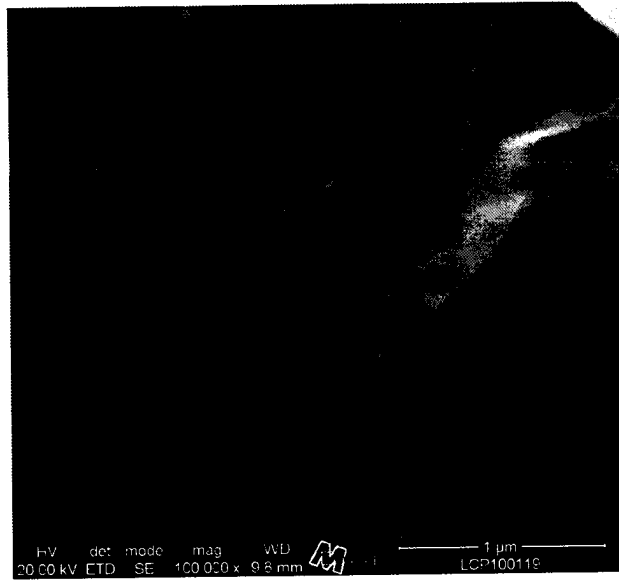


FIG. 3



FIG. 4

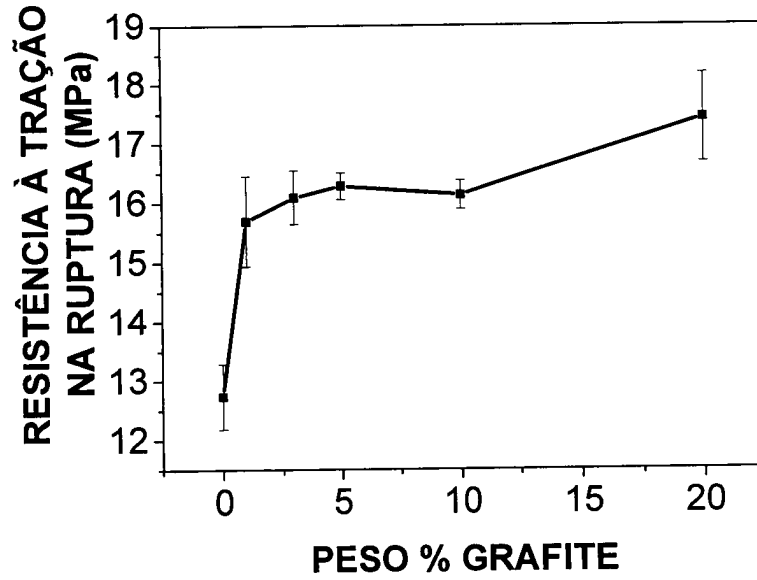


FIG. 5

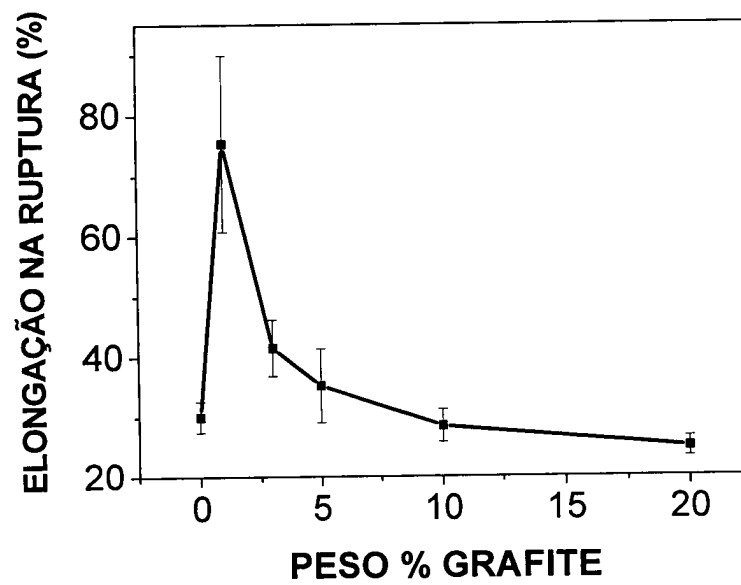


FIG. 6

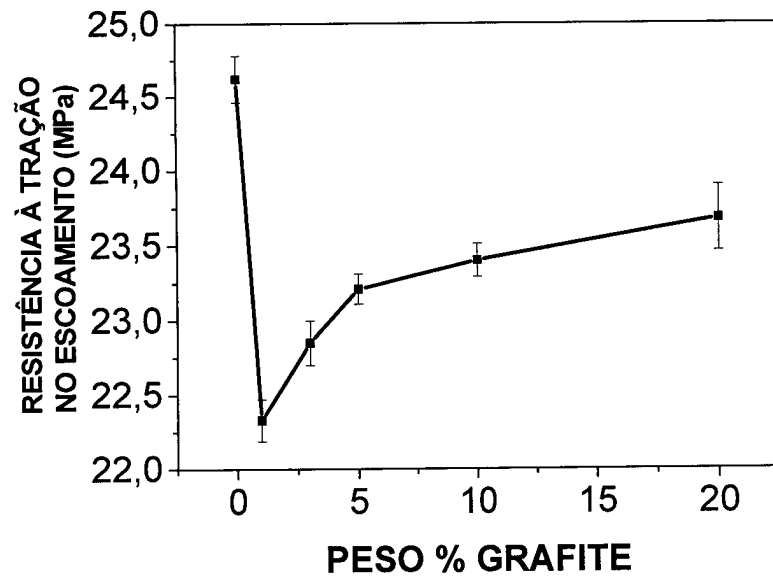


FIG. 7

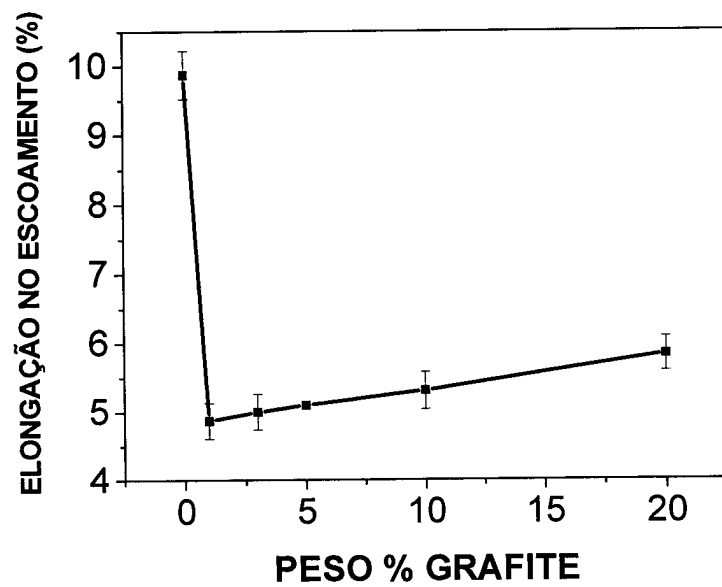


FIG. 8

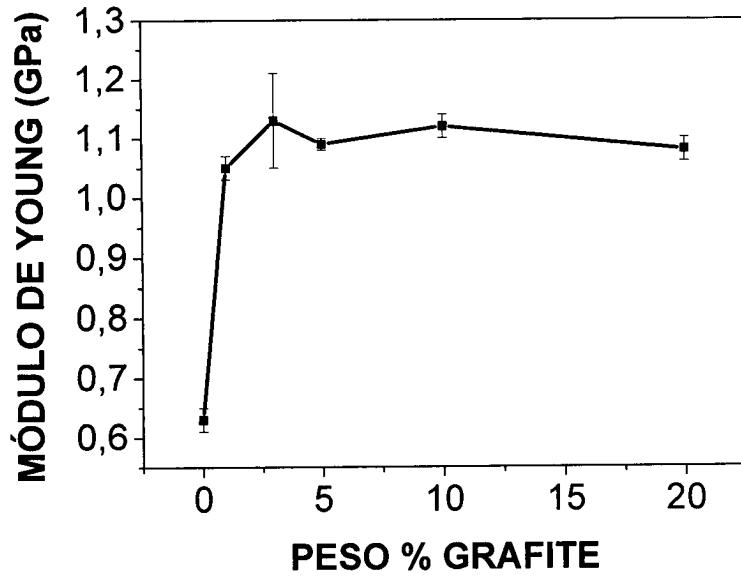
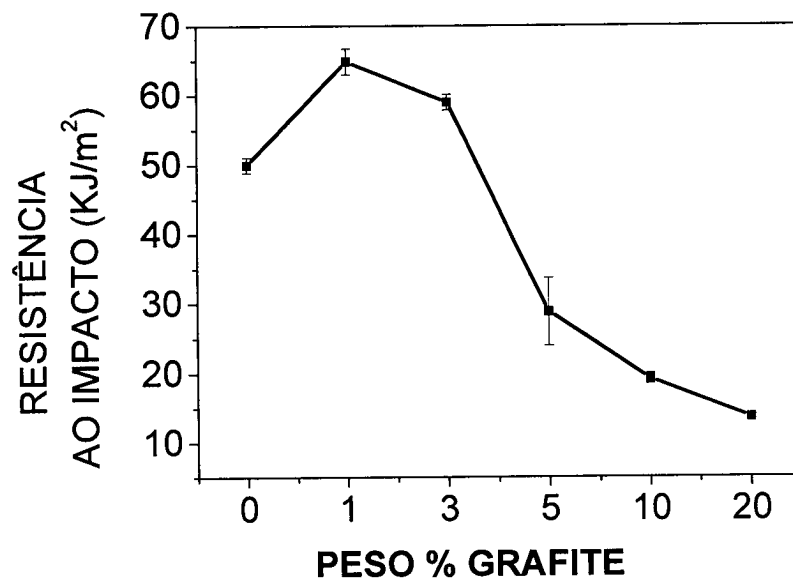


FIG. 9



RESUMO**PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS
COM GRAFITE EXPANDIDO E NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS**

É descrito um processo de obtenção de nanocompósitos
5 poliméricos com grafite expandido moído, a partir de misturas com 10% a
80% em peso de grafite expandido moído e um termoplástico, processar
a mistura em misturador termocinético obtendo masterbatch, diluir o
masterbatch com termoplástico para obter misturas diluídas com 0,1 a
20% de grafite moído, extrusão das misturas obtendo nanocompósitos e
10 moldagem dos nanocompósitos. Os nanocompósitos apresentam
propriedades mecânicas aperfeiçoadas a partir da adição de 0,1% em
peso de grafite. As aplicações dos nanocompósitos se estendem de
peças para automóveis, carcaças para eletroeletrônicos até embalagens
multicamadas.