



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112015030318-8 B1**



**(22) Data do Depósito:** 06/06/2014

**(45) Data de Concessão:** 08/12/2020

**(54) Título:** MATERIAL POLIMÉRICO, ISOLAMENTO TÉRMICO, ARTIGO E MÉTODO PARA FORMAR UM MATERIAL POLIMÉRICO

**(51) Int.Cl.:** C08J 9/00; C08K 7/00; C08J 3/20; C08L 67/00; C08L 23/00.

**(30) Prioridade Unionista:** 12/06/2013 US 61/833,992; 22/11/2013 US 61/907,562.

**(73) Titular(es):** KIMBERLY-CLARK WORLDWIDE, INC..

**(72) Inventor(es):** VASILY A. TOPOLKARAEV; RYAN J. MCENEANY; NEIL T. SCHOLL; CHARLES W. COLMAN III; MARK M. MLEZIVA.

**(86) Pedido PCT:** PCT IB2014062028 de 06/06/2014

**(87) Publicação PCT:** WO 2014/199276 de 18/12/2014

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 03/12/2015

**(57) Resumo:** MATERIAL POLIMÉRICO PARA UTILIZAÇÃO EM ISOLAMENTO TÉRMICO Provê-se um material polimérico para utilização em isolamento térmico. O material polimérico é formado a partir de uma composição termoplástico contendo uma fase contínua que inclui um polímero matricial e dentro da qual um aditivo de nanoinclusão e microinclusão são dispersados em forma de domínios discretos. Uma rede porosa é definida no material que inclui uma pluralidade de nanoporos com dimensão de corte transversal média de cerca de 800 nanômetros ou menos. O material polimérico exibe condutividade térmica de cerca de 0,20 watts por metro-kelvin ou menos.

## **MATERIAL POLIMÉRICO, ISOLAMENTO TÉRMICO, ARTIGO E MÉTODO PARA FORMAR UM MATERIAL POLIMÉRICO**

### **Pedidos Relacionados**

[1] O presente pedido reivindica prioridade sobre os Pedidos Provisórios de Patente Nº de Série 61/833.992, depositado a 12 de Junho de 2013, e 61/907.562, depositado a 22 de novembro de 2013, os quais são incorporados a este documento em sua totalidade à guisa de referência.

### **Fundamentos da Invenção**

[2] Espumas poliméricas são comumente empregadas em isolamento térmico. Em casos típicos de isolamento com espuma, o modo dominante de transferência de calor é condução de gás celular. Quando o tamanho de célula de tais espumas é inferior a cerca de um micrômetro, por exemplo, o geral de condutividade térmica diminui, enquanto reduz-se o número de moléculas de gás celular no interior de cada célula para colidir e transferir calor no interior de cada célula individual - um fenômeno frequentemente referido como Difusão de Knudsen. A Difusão de Knudsen é particularmente significativa enquanto o tamanho celular e a conectividade entre células se torna da mesma ordem de magnitude que a via livre média do gás a preencher as células. Por esta razão, são desejados tamanhos celulares em nano-escala em espumas para maximizar a Difusão de Knudsen. Infelizmente, tentativas no sentido de reduzir o tamanho celular de espumas poliméricas comprometem com frequência a processabilidade e as propriedades elásticas do material resultante devido à dimensionamento de poros e distribuição descontrolados. Também há outros problemas. Diversos polímeros (por exemplo, poliésteres), por exemplo, têm temperatura de transição de vidro relativamente alta e demonstram tipicamente rigidez muito elevada, ao mesmo tempo em que têm ductibilidade/alongamento relativamente baixos no ponto de ruptura. Valores tão baixos de alongamento elástico limitam de maneira significativa o uso de tais polímeros em casos de isolamento térmico, onde um bom equilíbrio entre força e ductibilidade é exigido.

[3] Como tal, existe no momento necessidade para um material reforçado que possa ser utilizado em isolamento térmico.

Resumo da Invenção

[4] Em conformidade com uma modalidade da presente invenção, um material polimérico é divulgado para uso em casos de isolamento térmico. O material polimérico é formado a partir de uma composição termoplástico contendo uma fase contínua que inclui um polímero matricial e dentro da qual um aditivo de nanoinclusão e microinclusão são dispersados em forma de domínios discretos. Uma rede porosa é definida no material que inclui uma pluralidade de nanoporos com dimensão de corte transversal média de cerca de 800 nanômetros ou menos. O material polimérico exibe condutividade térmica de cerca de 0,20 watts por metro-kelvin ou menos.

[5] Outras propriedades e aspectos da presente invenção serão discutidos com mais detalhes abaixo.

#### Breve Descrição das Figuras

[6] Uma descrição completa e esclarecedora da presente invenção, incluindo o seu melhor modo, direcionada às pessoas versadas na técnica, é estabelecida mais particularmente no restante do relatório descritivo, que faz referência às figuras anexas nas quais:

a Fig. 1 apresenta uma vista representativa parcial de uma parede de fundação de construção fabricada com um painel de construção que pode ser formado de acordo com a invenção;

a Fig. 2 é uma vista em corte transversal do painel de construção da Fig. 1 ao longo de uma linha 2-2;

a Fig. 3 é uma vista superior de um forro para sapato que pode ser formado de acordo com a presente invenção;

a Fig. 4 é uma vista transversal do forro de sapato da Fig. 3;

a Fig. 5 é uma vista em perspectiva de uma modalidade de um forro para um casaco que pode ser formado de acordo com a presente invenção.

as Figuras 6-7 são microfotografias SEM da película desesticada do Exemplo 7 (a película foi cortada em paralelo à orientação de sentido da máquina);

as Figuras 8-9 são microfotografias SEM da película esticada do Exemplo 7 (a película foi cortada em paralelo à orientação de sentido da máquina);

as Figuras 10-11 são microfotografias SEM da película desestricada do Exemplo 8, onde a película foi cortada perpendicularmente ao sentido da máquina na Fig. 10 e paralelamente ao sentido da máquina na Fig. 11;

as Figuras 12-13 são microfotografias SEM da película esticada do Exemplo 8 (a película foi cortada em paralelo à orientação do sentido da máquina);

a Fig. 14 é uma fotomicrografia SEM (1.000X) da fibra do Exemplo 9 (polipropileno, ácido polilático e poliepóxi) após fraturamento por congelamento em nitrogênio líquido;

a Fig. 15 é uma fotomicrografia SEM (5.000X) da fibra do Exemplo 9 (polipropileno, ácido polilático e poliepóxi) após fraturamento por congelamento em nitrogênio líquido; e

a Fig. 16 é uma fotomicrografia SEM (10.000X) da superfície da fibra do Exemplo 9 (polipropileno, ácido polilático e poliepóxi).

[7] O uso repetido de caracteres de referência no presente relatório descritivo e nas figuras tem como objetivo representar características ou elementos iguais ou análogos da invenção.

#### Descrição Detalhada das Modalidades Representativas

[8] Serão feitas referências detalhadas a diversas modalidades da invenção, com um ou mais exemplos descritos a seguir. Cada exemplo é fornecido à título de explicação da invenção, sem limitação da invenção. Na verdade, estará evidente aos versados na técnica que várias modificações e variações podem ser feitas na presente invenção sem se afastar do escopo ou do espírito da invenção. Por exemplo, características ilustradas ou descritas como parte de uma modalidade, podem ser usadas em outra modalidade para produzir ainda uma outra modalidade. Assim, pretende-se que a presente invenção abranja tais modificações e variações que estejam dentro do escopo das reivindicações anexas e seus equivalentes.

[9] De maneira geral, a presente invenção é orientada a um material polimérico (por exemplo, película, material fibroso, etc). para uso em casos de isolamento térmico. O material polimérico atua como barreira térmica e exibir,



portanto, condutividade térmica relativamente baixa, tal como por exemplo, 0,20 watts por metro-kelvin ("W/m-K") ou menos, em algumas modalidades cerca de 0,15 W/m-K ou menos, em algumas modalidades a partir de cerca de 0,01 a cerca de 0,12 W/m-K, e em algumas modalidades, a partir de cerca de 0,02 a cerca de 0,10 W/m-K. Notavelmente, o material é capaz de alcançar tais baixos valores de condutividade em espessuras relativamente baixas, que podem permitir o material a ter maior grau de flexibilidade e conformabilidade, bem como reduzir o espaço por ele ocupado em um artigo. Por esta razão, o material polimérico pode também apresentar "admitância térmica" relativamente baixa, a qual é igual à condutividade térmica do material dividida por sua espessura e provida em unidade de watts por metro-kelvin quadrado ("W/m<sup>2</sup>K"). Por exemplo, o material pode apresentar admitância térmica de cerca de 1000 W/m<sup>2</sup>K ou inferior, em algumas modalidades de cerca de 10 a cerca de 800 W/m<sup>2</sup>K, em algumas modalidades de cerca de 20 a cerca de 500 W/m<sup>2</sup>K, e em algumas modalidades de cerca de 40 a cerca de 200 W/m<sup>2</sup>K. A real espessura do material polimérico pode depender de sua forma particular, porém, varia tipicamente de cerca de 5 micrômetros a cerca de 100 milímetros, em algumas modalidades de cerca de 10 micrômetros a cerca de 50 milímetros, em algumas modalidades de cerca de 200 micrômetros a cerca de 25 milímetros, e em algumas modalidades, de cerca de 50 micrômetros a cerca de 5 milímetros.

[10] Para alcançar tais excelentes propriedades térmicas, o material polimérico da presente invenção define uma rede porosa com uma porção de poros de tamanho em "nanoescala" ("nanoporos"), como os que têm dimensão média de corte transversal de cerca de 800 nanômetros ou menos, em algumas modalidades de cerca de 1 a cerca de 500 nanômetros, em algumas modalidades de cerca de 5 a cerca de 450 nanômetros, em algumas modalidades de cerca de 5 a cerca de 400 nanômetros, e em algumas modalidades, de cerca de 10 a cerca de 100 nanômetros. O termo "dimensão transversal" refere-se geralmente a uma dimensão características (por exemplo, largura ou diâmetro) de um poro, que é substancialmente ortogonal a seu eixo principal (por exemplo, comprimento) e também normalmente ortogonal ao sentido da tensão aplicada

durante a estiragem. Tais nanoporos podem, por exemplo, constituir cerca de 15% em volume ou mais, em algumas modalidades cerca de 20% em volume ou mais, em algumas modalidades cerca de 30% em volume a cerca de 100% em volume, e em algumas modalidades, de cerca de 40% em volume a cerca de 90% em volume de poro total no material polimérico. Da mesma forma, o material é altamente poroso na medida em que o volume percentual médio ocupado pelos poros no interior de determinado volume de unidade do material é tipicamente de a partir de 15 % a cerca de 80 % por  $\text{cm}^3$ , em algumas modalidades de cerca de 20% a cerca de 70%, e em algumas modalidades, de cerca de 30% a cerca de 60% por centímetro cúbico do material. Além de aperfeiçoar propriedades de isolamento térmico, um volume de vácuo tão elevado pode também diminuir a densidade do material de maneira significativa. Por exemplo, a composição pode ter uma densidade relativamente baixa, tal como de cerca de 1,2 gramas por centímetro cúbico (" $\text{g/cm}^3$ ") ou menos, em algumas modalidades, cerca de 1,0  $\text{g/cm}^3$  ou menos, em algumas modalidades, de cerca de 0,2  $\text{g/cm}^3$  a cerca de 0,8  $\text{g/cm}^3$ , e em alguma modalidades, de cerca de 0,1  $\text{g/cm}^3$  a cerca de 0,5  $\text{g/cm}^3$ . Devido à sua baixa densidade, materiais mais leves podem ser formados os quais podem ainda alcançar boa resistência térmica.

[11] Ao contrário de técnicas convencionais para formação de materiais de isolamento térmico, os presentes inventores podem ter descoberto que o material poroso da presente invenção pode ser formado sem o uso de agentes de sopro gáseos. Isto é devido em parte à natureza única dos componentes do material, bem como à matéria em que o material é formado. Mais especificamente, o material poroso pode ser formado a partir de uma composição termoplástica contendo uma fase contínua que inclui um polímero matricial, aditivo de microinclusão e aditivo de nanoinclusão. Os aditivos podem ser selecionados para que eles tenham um módulo elástico diferente do polímero de matriz. Desta forma, os aditivos de microinclusão e nanoinclusão podem ser tornar dispersos dentro da fase contínua como domínios de fase em microescala e nanoescala discretos, respectivamente. Os presente inventores

descobriram que os domínios de fase em microescala e nanoescala são capazes de interagir de uma forma única quando submetidos a uma força de deformação e de alongamento (por exemplo, estiragem) para criar uma rede de poros, uma parte substancial que tem um tamanho em nanoescala. Ou seja, acredita-se que a força de alongamento possa iniciar as zonas de cisalhamento localizado intensivo e/ou zonas de intensidade de tensão (por exemplo, tensões normais) perto dos domínios de fase discretos em microescala, como resultado de concentrações de tensão que surgem da incompatibilidade dos materiais. Estas zonas de intensidade de cisalhamento e/ou de tensão causam um descolamento inicial na matriz do polímero adjacente aos domínios em microescala. Nomeadamente, no entanto, as zonas de intensidade de cisalhamento e/ou de tensão localizadas também podem ser criadas próximas dos domínios de fase discretos em nanoescala que se sobrepõem às zonas em microescala. Tais zonas de intensidade de cisalhamento e/ou de tensão sobrepostas fazem ainda com que o descolamento ocorra na matriz do polímero, criando, desse modo, um número substancial de nanoporos adjacentes aos domínios em nanoescala e/ou aos domínios em microescala.

[12] Serão descritas agora diversas modalidades da presente invenção com mais detalhes.

I. Composição Termoplástica

A. Polímero de Matriz

[13] Tal como indicado acima, a composição termoplástica contém uma fase contínua dentro da qual os aditivos de microinclusão e nanoinclusão encontram-se dispersos. A fase contínua contém um ou mais polímeros matriciais, os quais constituem, tipicamente, cerca de 60% em peso a cerca de 99% em peso, em algumas modalidades de cerca de 75% em peso a cerca de 98% em peso, e em algumas modalidade, de cerca de 80 % em peso a cerca de 95% em peso da composição termoplástica. A natureza do(s) polímero(s) de matriz usado(s) para formar a fase contínua não é crítica e qualquer polímero adequado pode ser empregado, de forma geral, tal como poliésteres, poliolefinas, polímeros estirênicos, poliamidas, etc. Em certas modalidades, por

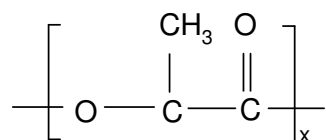
exemplo, poliésteres podem ser empregados na composição para formar a matriz do polímero. Qualquer um de uma variedade de poliésteres pode ser empregado, de forma geral, tal como poliésteres alifáticos, tais como policaprolactona, poliesteramidas, ácido polilático (PLA) e seus copolímeros, ácido poliglicólico, carbonatos de polialquileno (por exemplo, carbonato de polietileno), copolímeros de poli-3-hidroxibutirato (PHB), poli-3-hidroxivalerato (PHV), poli-3-hidroxibutirato-co-4-hidroxibutirato, poli-3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato (PHBV), poli-3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato, poli-3-hidroxibutirato-co-3-hidroxi octanoato, poli-3-hidroxibutirato-co-3-hidroxidecanoato, poli-3-hidroxibutirato-co-3-hidroxi octadecanoato, e polímeros alifáticos à base de succinato (por exemplo, succinato de polibutileno, succinato adipato de polibutileno, succinato de polietileno, etc.); copoliésteres alifáticos-aromáticos (por exemplo, tereftalato adipato de polibutileno, tereftalato adipato de polietileno, adipato isoftalato de polietileno, adipato isoftalato de polibutileno, etc.); poliésteres aromáticos (por exemplo, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, etc.); e assim por diante.

[14] Em certos casos, a composição termoplástica pode conter pelo menos um poliéster que é rígido por natureza e, assim, ter uma temperatura de transição vítrea relativamente alta. Por exemplo, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) pode ser cerca de 0 °C ou mais, em algumas modalidades, de cerca de 5 °C a cerca de 100 °C, em algumas modalidades, de cerca de 30 °C a cerca de 80 °C, e em algumas modalidades, de cerca de 50 °C a cerca de 75 °C. O poliéster também pode ter uma temperatura de fusão de cerca de 140 °C a cerca de 300 °C, em algumas modalidades, de cerca de 150 °C a cerca de 250 °C, e em algumas modalidades, de cerca de 160 °C a cerca de 220 °C. A temperatura de fusão pode ser determinados usando calorimetria diferencial de varredura ("DSC") de acordo com ASTM D-3417. A temperatura de transição vítrea pode ser determinada pela análise mecânica dinâmica em conformidade com a ASTM E1640-09.

[15] Um poliéster rígido particularmente adequado é o ácido polilático, que pode ser derivado geralmente de unidades monoméricas de qualquer isômero

de ácido láctico, tal como ácido láctico levógiro (“ácido L-lático”), ácido láctico dextrógiro (“ácido D-lático”), ácido meso-lático ou combinações dos mesmos. As unidades monoméricas também podem ser formadas por anidridos de qualquer isômero do ácido láctico, incluindo L-lactídeo, D-lactídeo, meso-lactídeo ou combinações dos mesmos. Dímeros cíclicos desses ácidos lácticos e/ou lactídeos também podem ser empregados. Qualquer método de polimerização conhecido, tal como a policondensação ou polimerização por abertura de anel, pode ser usado para polimerizar o ácido láctico. Uma pequena quantidade de um agente de extensão de cadeia (por exemplo, um composto di-isocianato, um composto epóxi ou anidrido ácido) também pode ser empregada. O ácido polilático pode ser um homopolímero ou um copolímero, tal como um que contenha unidades monoméricas derivadas do ácido L-lático e unidades monoméricas derivadas do ácido D-lático. Embora não seja necessária, a taxa do conteúdo de uma das unidades monoméricas derivadas do ácido L-lático e da unidade monomérica derivada do ácido D-lático é preferencialmente de cerca de 85% em mol ou mais, em algumas modalidades, de cerca de 90% em mol ou mais e, em outras modalidades, de cerca de 95% em mol ou mais. Vários ácidos poliláticos, cada um com uma razão diferente entre a unidade monomérica derivada do ácido L-lático e da unidade monomérica derivada do ácido D-lático, podem ser misturados em qualquer porcentagem aleatória. Claro, o ácido polilático pode ser misturado com outros tipos de polímeros (por exemplo, poliolefinas, poliésteres, etc.).

[16] Em uma modalidade específica, o ácido polilático tem a seguinte estrutura geral:



[17] Em exemplo específico de um polímero de ácido polilático adequado que pode ser usado na presente invenção está comercialmente disponível pela Biomer, Inc. de Krailling, Alemanha) sob o nome BIOMER™ L9000. Outros polímeros de ácido polilático adequados estão comercialmente

disponíveis pela Natureworks LLC de Minnetonka, Minnesota (NATUREWORKS®) ou Mitsui Chemical (LACEA™). Ainda outros ácidos poliláticos adequados podem estar descritos em Patente U.S. Nos. 4.797.468; 5.470.944; 5.770.682; 5.821.327; 5.880.254; e 6.326.458.

[18] O ácido polilático normalmente tem um número de peso molecular médio ( $M_n$ ) que varia de cerca de 40.000 a cerca de 180.000 gramas por mol, em algumas modalidades, de cerca de 50.000 a cerca de 160.000 gramas por mol e, em algumas modalidades, de cerca de 80.000 a cerca de 120.000 gramas por mol. Da mesma forma, o polímero normalmente também tem um peso molecular ponderal médio ( $M_n$ ) que varia de cerca de 80.000 a cerca de 250.000 gramas por mol, em algumas modalidades, de cerca de 100.000 a cerca de 200.000 gramas por mol e, em algumas modalidades, de cerca de 110.000 a cerca de 160.000 gramas por mol. A razão entre o peso molecular ponderal médio e o número do peso molecular médio ( $M_w/M_n$ ), isto é, o "índice de polidispersividade", também é relativamente baixa. Por exemplo, o índice de polidispersividade varia normalmente de cerca de 1,0 a cerca de 3,0, em algumas modalidades, de cerca de 1,1 a cerca de 2,0, e, em modalidades, de cerca de 1,2 a cerca de 1,8. Os números dos pesos moleculares médio e ponderal médio podem ser determinados por métodos conhecidos aos versados na técnica.

[19] O ácido polilático pode ter também uma viscosidade aparente de cerca de 50 a cerca de 600 Pascal-segundos (Pa·s), em algumas modalidades, de cerca de 100 a cerca de 500 Pa·s e, em algumas modalidades, de cerca de 200 a cerca de 400 Pa·s, conforme determinado numa temperatura de 190°C e uma taxa de cisalhamento de 1000  $\text{seg}^{-1}$ . A taxa de fluxo à fusão do ácido polilático (numa base seca) também pode variar de cerca de 0,1 a cerca de 40 gramas por 10 minutos, em algumas modalidades, de cerca de 0,5 a cerca de 20 gramas por 10 minutos, e, em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 15 gramas por 10 minutos, determinada numa carga de 2160 gramas e a 190°C.

[20] Alguns tipos de poliéster puro (por exemplo, ácido polilático) podem absorver água do ambiente, tal que tenha um teor de umidade de cerca de 500 a

600 partes por milhão ("ppm"), ou ainda maior, com base no peso seco do ácido polilático inicial. O teor de umidade pode ser determinado de várias maneiras, conforme é conhecido na técnica, tal como de acordo com ASTM D 7191-05, como descrito abaixo. Uma vez que a presença da água durante o processamento por fusão pode degradar hidroliticamente o poliéster e reduzir seu peso molecular, às vezes é desejado secar o poliéster antes de misturá-lo. Na maioria das modalidades, por exemplo, é desejado que o poliéster tenha um teor de umidade de cerca de 300 partes por milhão ("ppm") ou menos, em algumas modalidades, de cerca de 200 ppm ou menos, em algumas modalidades, de cerca de 1 a cerca de 100 ppm, antes da mistura com os aditivos de microinclusão e nanoinclusão. A secagem do poliéster pode ocorrer, por exemplo, numa temperatura de cerca de 50 °C a cerca de 100 °C e, em algumas modalidades, de cerca de 70 °C a cerca de 80 °C.

#### B. Aditivo de Microinclusão

[21] Tal como utilizado neste documento, o termo "aditivo de microinclusão" refere-se, geralmente, a qualquer material amorfo, cristalino ou semicristalino capaz de ser dispersado no interior da matriz polimérica na forma de domínios discreto de tamanho em microescala. Por exemplo, antes da estiragem, os domínios podem ter uma dimensão transversal média de cerca de 0,05  $\mu\text{m}$  a cerca de 30  $\mu\text{m}$ , em algumas modalidades, de cerca de 0,1  $\mu\text{m}$  a cerca de 25  $\mu\text{m}$ , em algumas modalidades, de cerca de 0,5  $\mu\text{m}$  a cerca de 20  $\mu\text{m}$ , e em algumas modalidades, de cerca de 1  $\mu\text{m}$  a cerca de 10  $\mu\text{m}$ . O termo "dimensão transversal" refere-se geralmente a uma dimensão característica (por exemplo, largura ou diâmetro) de um domínio, que é substancialmente ortogonal a seu eixo principal (por exemplo, comprimento) e também substancialmente ortogonal ao sentido da tensão aplicada durante a estiragem. Embora formados normalmente a partir do aditivo de microinclusão, deve ser entendido que os domínios em microescala também podem ser formados a partir de uma combinação dos aditivos de microinclusão e nanoinclusão e/ou outros componentes da composição.

[22] O aditivo de microinclusão é geralmente polimérico por natureza e

possui um peso molecular relativamente alto para ajudar a melhorar a resistência à fusão e estabilidade da composição termoplástica. Normalmente, o polímero de microinclusão pode ser geralmente imiscível com o polímero da matriz. Dessa forma, o aditivo pode ser melhor espalhado como os domínios de fase discretos dentro de uma fase contínua do polímero da matriz. Os domínios discretos são capazes de absorver energia decorrente de uma força externa, o que aumenta a rigidez e a resistência geral do material resultante. Os domínios podem ter uma variedade de diferentes formas, tais como elíptica, esférica, cilíndrica, semelhante a placa, tubular, etc. Em uma modalidade, por exemplo, os domínios têm uma forma substancialmente elíptica. A dimensão física de um domínio individual é, tipicamente, pequena o suficiente para minimizar a propagação de rachaduras através do material polimérico quando da aplicação de tensão externo, mas grande o suficiente para iniciar deformação plástica microscópica e permitir cisalhamento e/ou zonas de intensidade de tensão em e à volta de inclusões de partículas.

[23] Embora os polímeros possam ser imiscíveis, o aditivo de microinclusão pode, no entanto, ser selecionado por ter um parâmetro de solubilidade que seja relativamente semelhante ao do polímero da matriz. Isso pode melhorar a compatibilidade interfacial e a interação física dos limites das fases discreta e contínua e, assim, reduzir a probabilidade de ruptura do composto. Nesse aspecto, a razão entre o parâmetro de solubilidade para o polímero da matriz e o do aditivo é normalmente de cerca de 0,5 a cerca de 1,5 e, em algumas modalidades, de cerca de 0,8 a cerca de 1,2. Por exemplo, o aditivo de microinclusão polimérico pode ter um parâmetro de solubilidade de cerca de 15 a cerca de 30 MJoules<sup>1/2</sup>/m<sup>3/2</sup> e, em algumas modalidades, de cerca de 18 a cerca de 22 MJoules<sup>1/2</sup>/m<sup>3/2</sup>, enquanto o ácido polilático pode ter um parâmetro de solubilidade de cerca de 20,5 MJoules<sup>1/2</sup>/m<sup>3/2</sup>. O termo “parâmetro de solubilidade”, como usado neste documento, refere-se ao “Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand”, que é a raiz quadrada da densidade da energia coesiva e é calculada de acordo com a seguinte equação:

$$\delta = \sqrt{((\Delta H_v - RT)/V_m)}$$



onde:

$\Delta H_v$  = calor de vaporização

$R$  = Constante ideal dos gases

$T$  = Temperatura

$V_m$  = Volume molecular

[24] Os parâmetros de solubilidade de Hildebrand para diversos polímeros também estão disponíveis pela Solubility Handbook of Plastics, de Wyeych (2004), que está incorporado neste documento por referência.

[25] O aditivo de microinclusão também pode ter uma determinada taxa de fluxo à fusão (ou viscosidade) para garantir que os domínios discretos e os poros resultantes possam ser mantidos adequadamente. Por exemplo, se a taxa de fluxo à fusão do aditivo for muito alta, ele tende a fluir e a se dispersar de forma incontrollável pela fase contínua. Isto resulta em domínios lamelares ou semelhantes a placa ou em estruturas de fase co-contínua que são difíceis de manter e também prováveis de rachar prematuramente. Por outro lado, se a taxa de fluxo à fusão do aditivo for muito baixa, ele tenderá a se aglutinar e formar domínios elípticos muito grandes, que são difíceis de dispersar durante a mistura. Isto poderá provocar uma distribuição irregular do aditivo por toda a fase contínua. Nesse aspecto, os presentes inventores descobriram que a razão entre a taxa de fluxo à fusão do aditivo de microinclusão e a taxa de fluxo à fusão do polímero da matriz é normalmente de cerca de 0,2 a cerca de 8, em algumas modalidades, de cerca de 0,5 a cerca de 6 e, em algumas modalidades, de cerca de 1 a cerca de 5. O aditivo de microinclusão pode, por exemplo, ter uma taxa de fluxo à fusão de cerca de 0,1 a cerca de 250 gramas por 10 minutos, em algumas modalidades, de cerca de 0,5 a cerca de 200 gramas por 10 minutos e, em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 150 gramas por 10 minutos, determinada numa carga de 2160 gramas e a 190 °C.

[26] Além das propriedades observadas acima, as características mecânicas do aditivo de microinclusão podem também ser selecionadas para alcançar a rede porosa desejada. Por exemplo, quando uma mistura do

polímero da matriz e do aditivo de microinclusão é aplicada com uma força externa, as concentrações de tensão (por exemplo, incluindo tensão normal ou de cisalhamento) e as zonas de produção de cisalhamento e/ou de plástico podem ser iniciadas ao redor e nos domínios de fase discreta como um resultado das concentrações de tensão que surgem de uma diferença no módulo elástico do aditivo e do polímero da matriz. Concentrações maiores de tensão promovem um fluxo plástico localizado mais intenso nos domínios, permitindo que eles se tornem significativamente alongados quando tensões são aplicadas. Esses domínios alongados permitem que a composição apresente um comportamento mais flexível e macio do que o polímero da matriz, tal como quando esta é uma resina de poliéster rígida. Para melhorar as concentrações de tensão, o aditivo de microinclusão pode ser selecionado para ter um módulo de elasticidade de Young relativamente baixo, em comparação ao polímero da matriz. Por exemplo, a razão entre o módulo de elasticidade do polímero da matriz e o do aditivo é normalmente de cerca de 1 a cerca de 250, em algumas modalidades, de cerca de 2 a cerca de 100 e, em algumas modalidades, de cerca de 2 a cerca de 50. O módulo de elasticidade do aditivo de microinclusão pode, por exemplo, variar de cerca de 2 a cerca de 1000 megapascals (MPa), em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 500 MPa e, em algumas modalidades, de cerca de 10 a cerca de 200 MPa. Por outro lado, o módulo de elasticidade do ácido polilático, por exemplo, é normalmente de cerca de 800 MPa a cerca de 3000 MPa.

[27] Embora possa ser empregada uma ampla variedade de aditivos de microinclusão que têm as propriedades identificadas acima, exemplos particularmente adequados de tais aditivos também podem incluir polímeros sintéticos, tais como poliolefinas (por exemplo, polietileno, polipropileno, polibutileno, etc.); copolímeros estirênicos (por exemplo, estireno-butadieno-estireno, estireno-isopreno-estireno, estireno-etileno-propileno-estireno, estireno-etileno-butadieno-estireno, etc.); politetrafluoroetilenos; poliésteres (por exemplo, poliéster reciclado, tereftalato de polietileno, etc.); acetatos de polivinil (por exemplo, acetato de poli(etilenovinil), acetato e cloreto de polivinil, etc.); alcoóis

polivinílicos (por exemplo, álcool polivinílico, álcool de poli(etilenovinil), etc.); polivinil butirais; resinas acrílicas (por exemplo, poliacrilato, polimetilacrilato, polimetilmetacrilato, etc.); poliamidas (por exemplo, náilon); cloretos de polivinil; cloretos de polivinilideno; poliestirenos; poliuretanos; etc. Poliolefinas adequadas podem, por exemplo, incluir polímeros de etileno (por exemplo, polietileno de baixa densidade ("LDPE"), polietileno de alta densidade ("HDPE"), polietileno de baixa densidade linear ("LLDPE"), etc.), homopolímeros de propileno (por exemplo, sindiotáticos, atáticos, isotáticos, etc.), copolímeros de propileno, e assim por diante.

[28] Em uma determinada modalidade, o polímero é um polímero de propileno, tal como o homopolipropileno, ou um copolímero de propileno. O polímero de propileno pode, por exemplo, ser formado por um homopolímero de polipropileno substancialmente isotático ou por um copolímero contendo quantidade igual ou menor que cerca de 10% do outro monômero, isto é, pelo menos cerca de 90% em peso do propileno. Tais homopolímeros podem ter um ponto de fusão de cerca de 160 °C a cerca de 170 °C.

[29] Ainda em outra modalidade, a poliolefina pode ser um copolímero de etileno ou propileno com outra  $\alpha$ -olefina, tal como  $\alpha$ -olefina  $C_3$ - $C_{20}$  ou  $\alpha$ -olefina  $C_3$ - $C_{12}$ . Exemplos específicos de  $\alpha$ -olefinas adequadas incluem 1-buteno; 3-metil-1-buteno; 3,3-dimetil-1-buteno; 1-penteno; 1-penteno com um ou mais substituintes de metil, etil ou propil; 1-hexeno com um ou mais substituintes de metil, etil ou propil; 1-hepteno com um ou mais substituintes de metil, etil ou propil; 1-octeno com um ou mais substituintes de metil, etil ou propil; 1-noneno com um ou mais substituintes de metil, etil ou propil; 1-deceno substituído por etil, metil ou dimetil; 1-dodeceno; e estireno. Os comonômeros particularmente desejados de  $\alpha$ -olefina são 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno. O teor de etileno ou propileno de tais copolímeros pode variar de cerca de 60% em mol a cerca de 99% em mol, em algumas modalidades, de cerca de 80% em mol a cerca de 98,5% em mol, e em algumas modalidades, de cerca de 87% em mol a cerca de 97,5% em mol. O teor de  $\alpha$ -olefina pode variar de cerca de 1% em mol a cerca de 40% em mol, em algumas modalidades, de cerca de 1,5% em mol a cerca de

15% em mol, e em algumas modalidades, de cerca de 2,5% em mol a cerca de 13% em mol.

[30] Exemplos de copolímeros de olefina para uso na presente invenção incluem copolímeros à base de etileno disponíveis sob a designação de EXACT™, da ExxonMobil Chemical Company de Houston, Texas. Outros copolímeros de etileno adequados estão disponíveis sob a designação de ENGAGE™, AFFINITY™, DOWLEX™ (LLDPE) e ATTANE™ (ULDPE) da Dow Chemical Company de Midland, Michigan. Outros polímeros de etileno adequados são descritos nas Patentes U.S. Nos. 4.937.299 para Ewen et al.; 5.218.071 para Tsutsui et al.; 5.272.236 para Lai, et al.; e 5.278.272 para Lai, et al. Copolímeros de propileno adequados também estão comercialmente disponíveis sob as designações de VISTAMAXX™ da ExxonMobil Chemical Co. de Houston, Texas; FINA™ (por exemplo, 8573) da Atofina Chemicals de Feluy, Bélgica; TAFMER™ disponível pela Mitsui Petrochemical Industries; e VERSIFY™, disponível pela Dow Chemical Co. de Midland, Michigan. Homopolímeros de polipropileno adequados podem incluir polipropileno da Exxon Mobil 3155, resinas da Exxon Mobil Achieve™, e resina da Total M3661 PP. Outros exemplos de polímeros de propileno adequados são descritos nas Patentes U.S. Nos. 6.500.563 para Datta et al.; 5.539.056 para Yang et al.; e 5.596.052 para Resconi et al.

[31] Uma grande variedade de técnicas conhecidas pode ser empregada, de forma geral, para formar os copolímeros de olefina. Por exemplo, os polímeros de olefina podem ser formados usando um radical livre ou um catalisador de coordenação (por exemplo, Ziegler-Natta). Preferencialmente, o polímero de olefina é formado por um catalisador de coordenação de sítio único, tal como um catalisador metalocênico. Tal sistema de catalisador produz copolímeros de etileno, nos quais o comonômero é distribuído aleatoriamente dentro de uma cadeia molecular e distribuído uniformemente entre as diferentes frações de peso molecular. Poliolefinas catalisadas por metaloceno são descritas, por exemplo, na Patente U.S. 5.571.619 para McAlpin et al.; 5.322.728 para Davis et al.; 5.472.775 para Obijeski et al.; 5.272.236 para Lai et al.; e

6.090.325 para Wheat, et al. Exemplos de catalisadores metallocênicos incluem dicloreto de bis(n-butilciclopentadienil)titânio, dicloreto de bis(n-butilciclopentadienil)zircônio, cloreto de bis(ciclopentadienil)escândio, dicloreto de bis(indenil)zircônio, dicloreto de bis(metilciclopentadienil)titânio, dicloreto de bis(metilciclopentadienil)zircônio, cobaltoceno, tricloreto de ciclopentadieniltitânio, ferroceno, dicloreto de hafnoceno, dicloreto de isopropil(ciclopentadienil,-1-flourenil)zircônio, dicloreto de molibdoceno, níqueloceno, dicloreto de nioboceno, rutenoceno, dicloreto de titanoceno, hidreto de cloreto de zirconoceno, dicloreto de zirconoceno, e assim por diante. Os polímeros produzidos usando catalisadores metallocênicos normalmente têm uma faixa estreita de peso molecular. Por exemplo, polímeros catalisados por metalloceno podem ter números de polidispersividade ( $M_w/M_n$ ) abaixo de 4, distribuição controlada de ramificação de cadeia curta e isotaticidade controlada.

[32] Independentemente dos materiais empregados, a porcentagem relativa do aditivo de microinclusão na composição termoplástica é selecionada para atingir as propriedades desejadas sem afetar significativamente as propriedades básicas da composição. Por exemplo, o aditivo de microinclusão é normalmente empregado numa quantidade de cerca de 1% em peso a cerca de 30% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 2% em peso a cerca de 25% em peso e, em algumas modalidades, de cerca de 5% em peso a cerca de 20% em peso da composição termoplástica, com base no peso da fase contínua (polímero(s) da matriz). A concentração do aditivo de microinclusão em toda a composição termoplástica pode constituir cerca de 0,1% em peso a cerca de 30% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 0,5% em peso a cerca de 25% em peso e, em algumas modalidades, de cerca de 1% em peso a cerca de 20% em peso.

#### C. Aditivo de Nanoinclusão

[33] Como usado neste documento, o termo "aditivo de nanoinclusão" refere-se geralmente a qualquer material amorfo, cristalino ou semicristalino que seja capaz de ser disperso dentro da matriz de polímero na forma de domínios discretos de um tamanho em nanoescala. Por exemplo, antes da estiragem, os

domínios podem ter uma dimensão transversal média de cerca de 1 a cerca de 500 nanômetros, em algumas modalidades, de cerca de 2 a cerca de 400 nanômetros, e em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 300 nanômetros. Deve ser igualmente compreendido que os domínios em nanoescala podem também ser formados a partir de uma combinação de aditivos de microinclusão e nanoinclusão e/ou outros componentes da composição. Por exemplo, o aditivo de nanoinclusão é normalmente empregado numa quantidade de cerca de 0,05% em peso a cerca de 20% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 0,1% em peso a cerca de 10% em peso e, em algumas modalidades, de cerca de 0,5% em peso a cerca de 5% em peso da composição termoplástica, com base no peso da fase contínua (polímero(s) da matriz). A concentração do aditivo de nanoinclusão em toda a composição termoplástica pode ser de cerca de 0,01% em peso a cerca de 15% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 0,05% em peso a cerca de 10% em peso e, em algumas modalidades, de cerca de 0,3% em peso a cerca de 6% em peso da composição termoplástica.

[34] O aditivo de nanoinclusão pode ser polimérico por natureza e possuir um peso molecular relativamente alto para ajudar a melhorar a resistência à fusão e estabilidade da composição termoplástica. Para aumentar sua capacidade de se tornar disperso nos domínios em nanoescala, o aditivo de nanoinclusão também pode ser selecionado a partir de materiais que são geralmente compatíveis com o polímero da matriz e com o aditivo de microinclusão. Isto pode ser particularmente útil quando o polímero da matriz ou o aditivo de microinclusão possui uma fração polar, tal como um poliéster. Um exemplo de tal aditivo de nanoinclusão é uma poliolefina funcionalizada. O composto polar pode, por exemplo, ser fornecido por um ou mais grupos funcionais, e o componente apolar pode ser fornecido por uma olefina. O composto de olefina do aditivo de nanoinclusão pode geralmente ser formado por qualquer monômero de  $\alpha$ -olefina ramificado ou linear, oligômero, ou polímero (incluindo copolímeros) derivados de um monômero de olefina, tal como descrito acima.

[35] O grupo funcional do aditivo de nanoinclusão pode ser qualquer grupo, segmento e/ou bloco molecular que forneça um componente polar para a molécula e não seja compatível com o polímero da matriz. Exemplos de segmento e/ou blocos moleculares não compatíveis com a poliolefina podem incluir acrilatos, estirênicos, poliésteres, poliamida, etc. O grupo funcional pode ter uma natureza iônica e compreender íons metálicos carregados. Grupos funcionais particularmente adequados são anidrido maleico, ácido maleico, ácido fumárico, maleimida, hidrazida do ácido maleico, um produto da reação do anidrido maleico e diamina, anidrido metilnádico, anidrido dicloromaleico, amida de ácido maleico, etc. Poliolefinas modificadas por anidrido maleico são particularmente adequados para uso na presente invenção. Essas poliolefinas modificadas são normalmente formadas pelo enxerto de anidrido maleico em um material da estrutura principal polimérica. Essas poliolefinas maleatadas estão disponíveis pela E. I. du Pont de Nemours and Company sob a designação de Fusabond®, tal como a série P (polipropileno modificado quimicamente), série E (polietileno modificado quimicamente), série C (acetato de etileno vinil modificado quimicamente), série A (copolímeros ou terpolímeros de acrilato de etileno modificados quimicamente), ou série N (etileno-propileno, monômero de dieno de etileno-propileno ("EPDM") ou etileno-octeno modificados quimicamente). Alternativamente, as poliolefinas maleatadas também estão disponíveis pela Chemtura Corp. sob a designação de Polybond® e Eastman Chemical Company sob a designação de Eastman série G.

[36] Em certas modalidades, o aditivo de nanoinclusão também pode ser reativo. Um exemplo desse aditivo de nanoinclusão reativo é um poliepóxido que contém, em média, pelo menos dois anéis de oxirano por molécula. Sem a intenção de se limitar pela teoria, acredita-se que essas moléculas de poliepóxido podem induzir uma reação do polímero da matriz (por exemplo, poliéster) sob determinadas condições, melhorando, desse modo, sua resistência à fusão sem reduzir significativamente a temperatura de transição vítrea. A reação pode envolver extensão de cadeia, ramificação da cadeia lateral, enxerto, formação de copolímero, etc. A extensão de cadeia, por

exemplo, pode ocorrer através de uma variedade de diferentes vias de reação. Por exemplo, o modificador pode permitir uma reação nucleofílica para abertura de anel através de um grupo carboxil terminal de um poliéster (esterificação) ou através de um grupo hidroxila (eterificação). As reações laterais da oxazolina podem ocorrer para formar frações de ésteramida. Através dessas reações, o peso molecular do polímero da matriz pode ser aumentado para agir contra a degradação frequentemente durante o processo de fusão. Embora seja desejável induzir uma reação com o polímero da matriz conforme descrito acima, os presentes inventores descobriram que muita reação pode provocar a reticulação entre as estruturas principais do polímero. Se essa reticulação foi permitida prosseguir até uma extensão significativa, a mistura do polímero resultante poderá se tornar frágil e difícil de processar em um material com as propriedades desejadas de resistência e alongamento.

[37] Nesse aspecto, os presentes inventores descobriram que poliepóxidos com uma funcionalidade de epóxi relativamente baixa são particularmente eficazes, o que pode ser quantificado por se "peso equivalente em epóxi". O peso equivalente em epóxi reflete a quantidade de resina que contém uma molécula de um grupo epóxi, e pode ser calculado dividindo o peso molecular médio em número do modificador pelo número de grupos epóxi na molécula. O poliepóxido da presente invenção normalmente tem um peso molecular médio em número de cerca de 7.500 a cerca 250.000 gramas por mol, em algumas modalidades, de cerca de 15.000 a cerca de 150.000 gramas por mol e, em algumas modalidades, de cerca de 20.000 a cerca de 100.000 gramas por mol, com um índice de polidispersividade que varia de 2,5 a 7. O poliepóxido pode conter menos de 50, em algumas modalidades, de 5 a 45 e, em algumas modalidades, de 15 a 40 grupos epóxi. Por sua vez, o peso equivalente em epóxi pode ser menor que cerca de 15.000 gramas por mol, em algumas modalidades, de cerca de 200 a cerca de 10.000 gramas por mol e, em algumas modalidades, de cerca de 500 a cerca de 7.000 gramas por mol.

[38] O poliepóxido pode ser um homopolímero ou copolímero linear ou ramificado (por exemplo, aleatório, enxerto, bloco, etc.) contendo grupos epóxi



terminais, unidades de oxirano esquelético, e/ou grupos epóxi pendentes. Os monômeros empregados para formar esses poliepóxidos podem variar. Em uma modalidade específica, por exemplo, o poliepóxido contém pelo menos um componente monomérico (met)acrílico epóxi-funcional. Conforme usado neste documento, o termo “(met)acrílico” inclui monômeros acrílicos e metacrílicos, bem como seus sais ou ésteres, tais como monômeros de acrilato e metacrilato. Por exemplo, os monômeros (met)acrílicos epóxi-funcionais adequados podem incluir, mas não estão limitados a, aqueles contendo grupos 1,2-epóxi, tais como acrilato de glicidil e metacrilato de glicidil. Outros monômeros epóxi-funcionais adequados incluem o alil glicidil éter, etacrilato de glicidil e itoconato de glicidil.

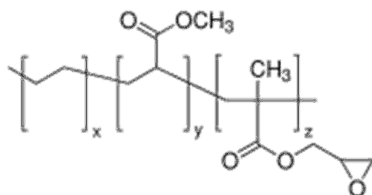
[39] O poliepóxido normalmente tem um peso molecular relativamente alto, como indicado acima, para que possa não apenas resultar na extensão de cadeia, mas também a atingir a morfologia desejada da mistura. A taxa de fluxo à fusão resultante do polímero está, assim, normalmente dentro de uma faixa de cerca de 10 a cerca de 200 gramas por 10 minutos, em algumas modalidades, de cerca de 40 a cerca de 150 gramas por 10 minutos e, em algumas modalidades, de cerca de 60 a cerca de 120 gramas por 10 minutos, determinada numa carga de 2160 gramas e a uma temperatura de 190 °C.

[40] Se desejado, monômeros adicionais também podem ser empregados no poliepóxido para ajudar a atingir o peso molecular desejado. Esses monômeros podem variar e incluem, por exemplo, monômeros de éster, monômeros (met)acrílicos, monômeros de olefina, monômeros de amida, etc. Em uma modalidade específica, por exemplo, o poliepóxido inclui pelo menos um monômero de  $\alpha$ -olefina linear ou ramificado, tal como aqueles tendo de 2 a 20 átomos de carbono e preferencialmente de 2 a 8 átomos de carbono. Exemplos específicos incluem etileno, propileno, 1-buteno; 3-metil-1-buteno; 3,3-dimetil-1-buteno; 1-penteno; 1-penteno com um ou mais substituintes de metil, etil ou propil; 1-hexeno com um ou mais substituintes de metil, etil ou propil; 1-hepteno com um ou mais substituintes de metil, etil ou propil; 1-octeno com um ou mais substituintes de metil, etil ou propil; 1-noneno com um ou mais substituintes de metil, etil ou propil; 1-deceno substituído por etil, metil ou dimetil;

1-dodeceno; e estireno. Os comonômeros de  $\alpha$ -olefina particularmente desejados são etileno e propileno.

[41] Outro monômero adequado pode incluir um monômero (met)acrílico que não seja epóxi-funcional. Exemplos desses monômeros (met)acrílicos podem incluir acrilato de metil, acrilato de etil, acrilato de n-propil, acrilato de i-propil, acrilato de n-butil, acrilato de s-butil, acrilato de i-butil, acrilato de t-butil, acrilato de n-amil, acrilato de i-amil, acrilato de isobornil, acrilato de n-hexil, acrilato de 2-etilbutil, acrilato de 2-etilhexil, acrilato de n-octil, acrilato de n-decil, acrilato de metilciclohexil, acrilato de ciclopentil, acrilato de ciclohexil, metacrilato de metil, metacrilato de etil, metacrilato de 2-hidroxietil, metacrilato de n-propil, metacrilato de n-butil, metacrilato de i-propil, metacrilato de i-butil, metacrilato de n-amil, metacrilato de n-hexil, metacrilato de i-amil, metacrilato de s-butil, metacrilato de t-butil, metacrilato de 2-etilbutil, metacrilato de metilciclohexil, metacrilato de cinamil, metacrilato de crotil, metacrilato de ciclohexil, metacrilato de ciclopentil, metacrilato de 2-etoxietil, metacrilato de isobornil, etc., bom como combinações dos mesmos.

[42] Em uma modalidade particularmente desejável da presente invenção, o poliepóxido é um terpolímero formado por um componente monomérico (met)acrílico epóxi-funcional, um componente monomérico de  $\alpha$ -olefina, e um componente monomérico (met)acrílico não epóxi-funcional. Por exemplo, o poliepóxido pode ser metacrilato de poli(etileno-*co*-metilacrilato-*co*-glicidil), que tem a seguinte estrutura:



em que x, y e z são 1 ou maiores.

[43] O monômero epóxi-funcional pode ser transformado em um polímero usando uma variedade de técnicas conhecidas. Por exemplo, um monômero contendo grupos funcionais polares pode ser enxertado na estrutura principal de um polímero para formar um copolímero de enxerto. Tais técnicas de enxerto

são bem conhecidas na técnica e descritas, por exemplo, na Patente U.S. No. 5.179.164. Em outras modalidades, um monômero contendo grupos epóxi-funcionais pode ser copolimerizado com um monômero para formar um bloco ou copolímero aleatório usando técnicas conhecidas de polimerização de radical livre, tais como reações de alta pressão, sistemas de reação com catalisador Ziegler-Natta, sistemas de reação com catalisador de sítio único (por exemplo, metaloceno), etc.

[44] A parte relativa do(s) componente(s) monomérico(s) pode ser selecionada para atingir um equilíbrio entre a reatividade de epóxi e a taxa de fluxo à fusão. Mais especificamente, um alto teor de monômero de epóxi pode resultar em uma boa reatividade com o polímero da matriz, mas um teor muito alto pode reduzir a taxa de fluxo à fusão de tal forma que o poliepóxido afete negativamente a resistência à fusão da mistura de polímero. Assim, na maioria das modalidades, o(s) monômero(s) (met)acrílico(s) epóxi-funcionais constitui(em) cerca de 1% em peso a cerca de 25% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 2% em peso a cerca de 20% em peso e, em algumas modalidades, de cerca de 4% em peso a cerca de 15% em peso do copolímero. O(s) monômero(s) de  $\alpha$ -olefina também pode(m) constituir de cerca de 55% em peso a cerca de 95% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 60% em peso a cerca de 90% em peso e, em algumas modalidades, de cerca de 65% em peso a cerca de 85% em peso do copolímero. Quando empregados, outros componentes monoméricos (por exemplo, monômeros (met)acrílicos não epóxi-funcionais) podem constituir de cerca de 5% em peso a cerca de 35% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 8% em peso a cerca de 30% em peso e, em algumas modalidades, de cerca de 10% em peso a cerca de 25% em peso do copolímero. Um exemplo específico de um poliepóxido adequado que pode ser usado na presente invenção está comercialmente disponível pela Arkema sob o nome de LOTADER® AX8950 ou AX8900. O LOTADER® AX8950, por exemplo, tem uma taxa de fluxo à fusão de 70 a 100 g/10 min e tem um teor de monômero de metacrilato de glicidil de 7% em peso a 11% em peso, um teor de monômero de acrilato de metil de 13% em peso a 17% em peso, e um teor de

monômero de etileno de 72% em peso a 80% em peso. Outro poliepóxido adequado está comercialmente disponível pela DuPont sob o nome de ELVALOY® PTW, que é um terpolímero de etileno, acrilato de butil, e metacrilato de glicidil e tem uma taxa de fluxo à fusão de 12 g/10 min.

[45] Além de controlar o tipo e o teor relativo dos monômeros usados para formar o poliepóxido, a porcentagem em peso geral também pode ser controlada para atingir os benefícios desejados. Por exemplo, se o nível de modificação for muito baixo, o aumento desejado na resistência à fusão e nas propriedades mecânicas pode não ser obtido. Os presentes inventores também descobriram, no entanto, que se o nível de modificação for muito alto, o processamento poderá ficar restrita devido às fortes interações moleculares (por exemplo, reticulação) e formação de rede física pelos grupos epóxi-funcionais. Assim, o poliepóxido é normalmente empregado em uma quantidade de cerca de 0,05% em peso a cerca 10% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 0,1% em peso a cerca de 8% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 0,5% em peso a cerca de 5% em peso e, em algumas modalidades, de cerca de 1% em peso a cerca de 3% em peso, com base no peso do polímero da matriz empregado na composição. O poliepóxido também pode constituir cerca de 0,05% em peso a cerca de 10% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 0,05% em peso a cerca de 8% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 0,1% em peso a cerca de 5% em peso e, em algumas modalidades, de cerca de 0,5% em peso a cerca de 3% em peso, com base no peso total da composição.

[46] Outros aditivos de nanoinclusão reativos também podem ser empregados na presente invenção, tais como polímeros de oxazolina funcionalizados, polímeros de cianeto funcionalizados, etc. Quando empregados, tais aditivos de nanoinclusão reativos podem ser empregados dentro das concentrações observadas acima para o poliepóxido. Em uma modalidade específica, uma poliolefina enxertada com oxazolina pode ser empregada, ou seja, uma poliolefina enxertada com um monômero contendo um anel de oxazolina. A oxazolina pode incluir uma 2-oxazolina, tal como 2-vinil-2-

oxazolina (por exemplo, 2-isopropenil-2-oxazolina), 2-graxo-alkil-2-oxazolina (por exemplo, obteníveis pela etanolamina de ácido oleico, ácido linoleico, ácido palmitoleico, ácido gadoleico, ácido erúcico e/ou ácido araquidônico) e combinações dos mesmos. Em outra modalidade, a oxazolina pode ser selecionada dentre maleinato de ricinoloxazolina, undecil-2-oxazolina, soja-2-oxazolina, rícino-2-oxazolina e combinações dos mesmos, por exemplo. Ainda em outra modalidade, a oxazolina é selecionada dentre 2-isopropenil-2-oxazolina, 2-isopropenil-4,4-dimetil-2-oxazolina e combinações dos mesmos.

[47] Nanocargas também podem ser empregadas, tais como negro de fumo, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, nanoargilas, nanopartículas metálicas, nanossílica, nanoalumina, etc. Nanoargilas são particularmente adequadas. O termo "nanoargila" refere-se geralmente a nanopartículas de um material de argila (um mineral de ocorrência natural, um mineral organicamente modificado, ou um nanomaterial sintético), que normalmente têm uma estrutura de plaquetas. Exemplos de nanoargilas incluem, por exemplo, montmorillonita (estrutura de argila de esmectita em camadas de 2:1), bentonita (filossilicato de alumínio formado principalmente por montmorillonita), caulinita (aluminossilicato de 1:1 com uma estrutura achatada e fórmula empírica de  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), haloisita (aluminossilicato de 1:1 com uma estrutura tubular e fórmula empírica de  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), etc. Um exemplo de nanoargila adequado é Cloisite®, que é uma nanoargila de montmorillonita e está comercialmente disponível pela Southern Clay Products, Inc. Outros exemplos de nanoargilas sintéticas incluem, mas não estão limitadas a, nanoargila de hidróxido de metal misturado, nanoargila de hidróxido duplo em camada (por exemplo, sepiocita), laponita, hectorita, saponita, indonita, etc.

[48] Se desejado, a nanoargila pode conter um tratamento de superfície para ajudar a melhorar a compatibilidade com o polímero da matriz (por exemplo, poliéster). O tratamento de superfície pode ser orgânico ou inorgânico. Em uma modalidade, é empregado um tratamento de superfície orgânico que é obtido pela reação de um cátion orgânico com a argila. Cátions orgânicos adequados podem incluir, por exemplo, compostos de amônio

organoquaternário que são capazes de trocar cátions com a argila, tais como cloreto de dimetil bis[sebo hidrogenado] amônio (2M2HT), cloreto de metil benzil bis[sebo hidrogenado] amônio (MB2HT), cloreto de metil tris[alquil de sebo hidrogenado] (M3HT), etc. Exemplos de nanoargilas orgânicas comercialmente disponíveis podem incluir, por exemplo, Dellite® 43B (Laviosa Chimica de Livorno, Itália), que é uma argila de montmorillonita modificada com sal de dimetil sebo benzil-hidrogenado amônio. Outros exemplos incluem Cloisite® 25A e Cloisite® 30B (Southern Clay Products) e Nanofil 919 (Süd Chemie). Se desejado, a nanocarga pode ser misturada com uma resina transportadora para formar um masterbatch que aumenta a compatibilidade do aditivo com os outros polímeros na composição. Resinas transportadoras particularmente adequadas incluem, por exemplo, poliésteres (por exemplo, ácido polilático, tereftalato de polietileno, etc.); poliolefinas (por exemplo, polímeros de etileno, polímeros de propileno, etc.); e assim por diante, conforme descrito em mais detalhes acima.

[49] Em determinadas modalidades da presente invenção, vários aditivos de nanoinclusão podem ser empregados em combinação. Por exemplo, um primeiro aditivo de nanoinclusão (por exemplo, poliepóxido) pode ser disperso na forma de domínios com uma dimensão transversal média de cerca de 50 a cerca de 500 nanômetros, em algumas modalidades, de cerca de 60 a cerca de 400 nanômetros, e em algumas modalidades, de cerca de 80 a cerca de 300 nanômetros. Um segundo aditivo de nanoinclusão (por exemplo, nanocarga) também pode ser disperso na forma de domínios que são menores que o primeiro aditivo nanoinclusivo, tal como aqueles com uma dimensão transversal média de cerca de 1 a cerca de 50 nanômetros, em algumas modalidades, de cerca de 2 a cerca de 45 nanômetros, e em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 40 nanômetros. Quando empregados, o primeiro e/ou segundo aditivos de nanoinclusão normalmente constituem de cerca de 0,05% em peso a cerca de 20% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 0,1% em peso a cerca de 10% em peso, e em algumas modalidades, de cerca de 0,5% em peso a cerca de 5% em peso da composição termoplástica, com base no peso da fase contínua (polímero(s) da matriz). A concentração do primeiro e/ou segundo

aditivos de nanoinclusão na composição termoplástica inteira pode de cerca de 0,01% em peso a cerca de 15% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 0,05% em peso a cerca de 10% em peso, e em algumas modalidades, de cerca de 0,1% em peso a cerca de 8% em peso da composição termoplástica.

#### D. Outros Componentes

[50] Uma ampla variedade de ingredientes pode ser usada na composição por diversos motivos diferentes. Por exemplo, em uma modalidade específica, um modificador interfásico também pode ser empregado na composição termoplástica para ajudar a reduzir o grau de atrito e conectividade entre o aditivo de microinclusão e o polímero da matriz e, assim, aumentar o grau e a uniformidade da descolagem. Desse modo, os poros podem ser distribuídos de uma forma mais homogênea por toda a composição. O modificador pode estar na forma líquida ou semissólida em temperatura ambiente (por exemplo, 25 °C) para que possua uma viscosidade relativamente baixa, permitindo que seja incorporado mais facilmente na composição termoplástica e migre mais facilmente para as superfícies do polímero. Nesse aspecto, a viscosidade cinemática do modificador interfásico é normalmente de cerca de 0,7 a cerca de 200 centistokes (“cs”), em algumas modalidades, de cerca de 1 a cerca de 100 cs e, em algumas modalidades, de cerca de 1,5 a cerca de 80 cs, determinada a 40 °C. Além disso, o modificador interfásico é também normalmente hidrofóbico para que tenha uma afinidade pelo aditivo de microinclusão, resultando, por exemplo, em uma alteração na tensão interfacial entre o polímero da matriz e o aditivo. Ao reduzir as forças físicas nas interfaces entre o polímero da matriz e o aditivo de microinclusão, acredita-se que a natureza hidrofóbica, de baixa viscosidade, do modificador possa ajudar a facilitar a descolagem. Conforme usado neste documento, o termo “hidrofóbico” normalmente se refere a um material que tem um ângulo de contato da água e ar de cerca de 40° ou mais e, em alguns casos, de cerca de 60° ou mais. Em contrapartida, o termo “hidrofílico” normalmente se refere a um material que tem um ângulo de contato da água e ar menor que cerca de 40°. Um teste adequado para medir o ângulo de contato é o ASTM D5725-99 (2008).

[51] Modificadores interfásicos hidrofóbicos, de baixa viscosidade, adequados podem incluir, por exemplo, silicones, copolímeros de silicone-poliéter, poliésteres alifáticos, poliésteres aromáticos, alquilenos glicóis (por exemplo, etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, tetraetileno glicol, propileno glicol, polietileno glicol, polipropileno glicol, polibutileno glicol, etc.), alcânos dióis (por exemplo, 1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, etc.), óxidos de amina (por exemplo, óxido de octildimetilamina), ésteres de ácido graxo, amidas de ácido graxo (por exemplo, oleamida, erucamida, estearamida, etileno bis(estearamida), etc.), óleos minerais e vegetais, e assim por diante. Um líquido ou semissólido particularmente adequado é o poliéter poliol, tal como o comercialmente disponível sob o nome Pluriol® WI da BASF Corp. Outro modificador adequado é um éster parcialmente renovável, tal como o comercialmente disponível sob o nome HALLGREEN® IM da Hallstar.

[52] Quando empregado, o modificador interfásico pode constituir de cerca de 0,1% em peso a cerca de 20% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 0,5% em peso a cerca de 15% em peso, e em algumas modalidades, de cerca de 1% em peso a cerca de 10% em peso da composição termoplástica, com base no peso da fase contínua (polímero(s) da matriz). A concentração dos modificadores interfásicos em toda a composição termoplástica pode constituir de cerca de 0,05% em peso a cerca de 20% em peso, em algumas modalidades de cerca de 0,1% em peso a cerca de 15% em peso e, em algumas modalidades, de cerca de 0,5% em peso a cerca de 10% em peso.

[53] Quando empregado nas quantidades observadas acima, o modificador interfásico terá uma característica que permite que ele migre facilmente para a superfície interfacial dos polímeros e facilitem o descolamento sem danificar as propriedades de fusão gerais da composição termoplástica. Por exemplo, o modificador interfásico normalmente não tem um efeito plastificante sobre o polímero pela redução de sua temperatura de transição vítrea. Pelo



contrário, os presentes inventores descobriram que a temperatura de transição vítrea da composição termoplástica pode ser substancialmente igual à do polímero da matriz inicial. Nesse aspecto, a razão entre a temperatura vítrea da composição e aquela do polímero da matriz é normalmente de cerca de 0,7 a cerca de 1,3. em algumas modalidades, de cerca de 0,8 a cerca de 1,2, e em algumas modalidades, de cerca de 0,9 a cerca de 1,1. A composição termoplástica pode, por exemplo, ter uma temperatura de transição vítrea de cerca de 35 °C a cerca de 80 °C, em algumas modalidades, de cerca de 40 °C a cerca de 80 °C, e em algumas modalidades, de cerca de 50 °C a cerca de 65 °C. A taxa de fluxo à fusão da composição termoplástica também pode ser semelhante àquela do polímero da matriz. Por exemplo, a taxa de fluxo à fusão da composição (numa base seca) pode ser de cerca de 0,1 a cerca de 70 gramas por 10 minutos, em algumas modalidades, de cerca de 0,5 a cerca de 50 gamas por 10 minutos e, em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 25 gramas por 10 minutos, determinada numa carga de 2160 gramas e a uma temperatura de 190 °C.

[54] Compatibilizantes também podem ser empregados para melhorar a aderência interfacial e reduzir a tensão interfacial entre o domínio e a matriz, permitindo, assim, a formação de domínios menores durante a mistura. Exemplos de compatibilizantes adequados podem incluir, por exemplo, copolímeros funcionalizados com epóxi ou frações químicas de anidrido maleico. Um exemplo de um compatibilizante de anidrido maleico é o anidrido maleico enxertado com polipropileno, que está comercialmente disponível pela Arkema sob os nomes Orevac™ 18750 e Orevac™ CA 100. Quando empregados, os compatibilizadores podem constituir de cerca de 0,05% em peso a cerca de 10% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 0,1% em peso a cerca de 8% em peso, e em algumas modalidades, de cerca de 0,5% em peso a cerca de 5% em peso da composição termoplástica, com base no peso da matriz de fase contínua.

[55] Outros materiais adequados que também podem ser usados na composição termoplástica, tais como catalisadores, antioxidantes, estabilizantes,

surfactantes, ceras, solventes sólidos, preenchedores, agentes de nucleação (por exemplo, carbonato de cálcio, etc.), compostos particulados, e outros materiais adicionados para aumentar a processabilidade e as propriedades mecânicas da composição termoplástica. No entanto, um aspecto benéfico da presente invenção é que boas propriedades podem ser fornecidas sem a necessidade de diversos aditivos convencionais, tais como agentes de expansão (por exemplo, clorofluorocarbonos, hidroclorofluorocarbonos, hidrocarbonetos, dióxido de carbono, dióxido de carbono supercrítico, nitrogênio, etc.) e plastificantes (por exemplo, polietilenoglicol sólido ou semissólido). Na verdade, a composição termoplástica pode ser geralmente livre de agentes de expansão e/ou plastificantes. Por exemplo, os agentes de expansão e/ou plastificantes podem estar presentes numa quantidade de não mais de cerca de 1% em peso, em algumas modalidades, não mais de cerca de 0,5% em peso, e em algumas modalidades, de cerca de 0,001% em peso a cerca de 0,2% em peso da composição termoplástica. Além disso, devido às propriedades de branqueamento por tensão, conforme descrito com mais detalhes abaixo, a composição resultante pode atingir uma cor opaca (por exemplo, branca) sem a necessidade de pigmentos convencionais, tais como dióxido de titânio. Em certas modalidades, por exemplo, os pigmentos podem estar presente numa quantidade de não mais que cerca de 1% em peso, em algumas modalidades, não mais que cerca de 0,5% em peso e, em algumas modalidades, de cerca de 0,001% em peso a cerca de 0,2% em peso da composição termoplástica.

## II. Materiais Poliméricos

[56] Conforme indicado acima, o material polimérico da presente invenção é, no mais dos casos, formado extraíndo-se uma composição termoplástica que contém o polímero matricial, aditivos de microinclusão, aditivo de nanoinclusão, bem como outros componentes opcionais. Para formar a composição termoplástica inicial, os componentes são normalmente misturados usando uma qualquer uma de uma variedade de técnicas conhecidas. Em uma modalidade, por exemplo, os componentes podem ser fornecidos separadamente ou em combinação. Por exemplo, os componentes podem ser

primeiro misturados a seco para formar uma mistura seca essencialmente homogênea, e podem ser fornecidos simultaneamente ou em sequência a um dispositivo de processamento por fusão que mistura dispersivamente os materiais. Podem ser empregadas técnicas de processamento por fusão em descontínuas e/ou contínuas. Por exemplo, um misturador/amassador, misturador Banbury, misturador contínuo Farrel, extrusora de rosca única, extrusora de rosca dupla, laminadores, etc., podem ser usados para misturar e processar os materiais por fusão. Dispositivos de processamento por fusão particularmente adequados podem ser uma extrusora de rosca dupla de co- rotação (por exemplo, extrusora ZSK-30 disponível pela Werner & Pfleiderer Corporation de Ramsey, Nova Jersey ou uma extrusora USALAB 16 Thermo Prism™, disponível pela Thermo Electron Corp., Stone, Inglaterra). Essas extrusoras podem incluir portas de alimentação e de ventilação e proporcionar uma mistura distributiva e dispersiva de alta intensidade. Por exemplo, os componentes podem ser introduzidos nas mesmas portas de alimentação da extrusora de rosca dupla e misturados por fusão para formar uma mistura fundida substancialmente homogênea. Se desejado, outros aditivos também podem ser injetados na fusão do polímero e/ou introduzidos separadamente na extrusora em um ponto diferente ao longo de seu comprimento.

[57] Independentemente da técnica de processamento em questão, a composição fundida por derretimento resultante contém, tipicamente, domínios em microescala do aditivo de microinclusão e domínios em nanoescala do aditivo de nanoinclusão, tal como se descreve acima. O grau de cisalhamento/pressão e de calor pode ser controlado para garantir a dispersão suficiente, mas não tão alto a ponto de reduzir negativamente o tamanho dos domínios, de modo que eles fiquem incapazes de atingir as propriedades desejadas. Por exemplo, a mistura ocorre normalmente a uma temperatura de cerca de 180 °C a cerca de 260 °C; em algumas modalidades, de cerca de 185 °C a cerca de 250 °C e, em outras modalidades, de cerca de 190 °C a cerca de 240°C. Da mesma maneira, a taxa de cisalhamento aparente durante o processo de fusão pode variar de cerca de 10 segundos<sup>-1</sup> a cerca de 3000 segundos<sup>-1</sup>, em

algumas modalidades, de cerca de 50 segundos<sup>-1</sup> a cerca de 2000 segundos<sup>-1</sup> e, em outras modalidades, de cerca de 100 segundos<sup>-1</sup> a cerca de 1200 segundos<sup>-1</sup>. A taxa de cisalhamento aparente pode ser igual a  $4Q/\pi R^3$ , onde  $Q$  é a taxa de fluxo volumétrica (“m<sup>3</sup>/s”) da fusão do polímero e  $R$  é o raio (“m”) do capilar (por exemplo, molde da extrusora) através do qual o polímero fundido flui. Obviamente, outras variáveis, tais como o tempo de permanência durante o processamento por fusão, que é inversamente proporcional à taxa de produção, também podem ser controladas para atingir o grau desejado de homogeneidade.

[58] Para atingir as condições de cisalhamento desejadas (por exemplo, taxa, tempo de permanência, taxa de cisalhamento, temperatura de processamento por fusão, etc.), a velocidade da(s) rosca(s) da extrusora pode ser selecionada com um determinado intervalo. Geralmente, é observado um aumento na temperatura do produto com o aumento da velocidade da rosca devido à entrada adicional de energia mecânica no sistema. Por exemplo, a velocidade da rosca pode variar de cerca de 50 a cerca de 600 revoluções por minuto (“rpm”), em algumas modalidades, de cerca de 70 a cerca de 500 rpm, e em algumas modalidades, de cerca de 100 a cerca de 300 rpm. Isto pode resultar em uma temperatura suficientemente alta para dispersar o aditivo de microinclusão sem impactar adversamente o tamanho dos domínios resultantes. A taxa de cisalhamento por fusão e, por sua vez, o grau em que os aditivos são dispersos, também podem ser aumentados durante o uso de um ou mais elementos de mistura distributiva e/ou dispersiva dentro da seção de mistura da extrusora. Misturadores distributivos adequados para extrusoras de rosca única podem incluir, por exemplo, misturadores Saxon, Dulmage, Cavity Transfer, etc. Da mesma forma, misturadores dispersivos adequados podem incluir anel Blister, Leroy/Maddock, misturadores CRD, etc. Como é bem conhecido na técnica, a mistura pode ser melhorada ainda pelo uso de pinos no barril que criam um dobramento e reorientação da fusão do polímero, tais como aqueles usados nas extrusoras Buss Kneader, misturadores Cavity Transfer, e misturadores Vortex Intermeshing Pin (VIP).

[59] Uma vez misturada, a estrutura de rede porosa é introduzida

extraíndo-se a composição em sentido longitudinal (por exemplo, direção da máquina), direção transversa (por exemplo, direção transversal à máquina), etc., bem como combinações dos mesmos. Para executar a extração desejada, a composição termoplástica pode ser formatada em formato precursor, extraída, e em seguida convertida no material desejado (por exemplo, película, fibra, etc). Em uma modalidade, a forma precursora pode ser uma película com espessura a partir de cerca de 1 a cerca de 5000 micrômetros, em algumas modalidades a partir de cerca de 2 a cerca de 4000 micrômetros, em algumas modalidades de cerca de 5 a cerca de 2500 micrômetros, e em algumas modalidades, de cerca de 10 a cerca de 500 micrômetros. Como uma alternativa à formação de uma forma precursora, a composição termoplástica pode também ser extraída in situ à medida que está sendo formatada na forma desejada para o material polimérico. Em uma modalidade, por exemplo, a composição termoplástica pode ser extraída enquanto está sendo formada em uma película ou fibra.

[60] De todo modo, diversas técnicas de extração podem ser empregadas, tais como aspiração (por exemplo, unidades de extração de fibra), extração de moldura elástica, extração biaxial, extração multiaxial, extração de perfil, extração de vácuo, etc. Em uma modalidade, por exemplo, a composição é empuxado com um orientador de sentido de máquina ("MDO"), tais como os comercialmente disponíveis a partir de Marshall and Willams, Co. de Providence, Rhode Island. Unidades de MDO têm tipicamente uma pluralidade de cilindros de extração (por exemplo, de 5 a 8) que, progressivamente, empuxam e afinam a película na direção da máquina. A composição pode ser extraída por meio de operações de extração discretas, quer sejam individuais ou múltiplas. Deve-se observar que alguns dos cilindros em um aparelho MDO podem não estar operando a velocidades progressivamente maiores. Para extrair a composição da maneira descrita acima, geralmente é preferível que os cilindros do MDO não estejam aquecidos. No entanto, se desejado, um ou mais cilindros podem ser ligeiramente aquecidos para facilitar o processo de extração, contanto que a temperatura da composição permaneça abaixo dos intervalos acima determinados.

[61] O grau de extração depende, parcialmente, da natureza do material que está sendo extraído (por exemplo, fibra ou película). Geralmente, a composição é extraída (por exemplo, no sentido da máquina) a uma razão de extração a partir de cerca de 1,1 a cerca de 3,5, em algumas modalidades a partir de cerca de 1,2 a cerca de 3,0, e em algumas modalidades, a partir de cerca de 1,3 a cerca de 2,5. A taxa de tração pode ser determinada pela divisão do comprimento do material estirado por seu comprimento antes do estiramento. A taxa de tração também pode variar para ajudar a atingir as propriedades desejadas, tais como dentro do intervalo de cerca de 5% a cerca de 1500% por minuto de deformação, em algumas modalidades, de cerca de 20% a cerca de 1000% por minuto de deformação, e em algumas modalidades, de cerca de 25% a cerca de 850% por minuto de deformação. Geralmente, a composição é mantida a uma temperatura abaixo da temperatura de vidro do polímero matricial e/ou aditivo de microinclusão durante a extração. Dentre outras coisas, isto ajuda a garantir que as cadeias poliméricas não sejam alteradas em tal grau que a rede porosa se torne instável. Por exemplo, a composição pode ser extraída a uma temperatura pelo menos cerca de 10 °C, em algumas modalidades pelo menos cerca de 20 °C, e em algumas modalidades, pelo menos cerca de 30 °C inferior à temperatura de transição para vidro do polímero matricial. Por exemplo, a composição pode ser extraída a uma temperatura de a partir de cerca de 0 °C a cerca de 50 °C, em algumas modalidades de a partir de 15 °C a cerca de 40 °C, e em algumas modalidades, a partir de cerca de 20 °C a cerca de 30 °C. Embora a composição seja extraída geralmente sem aplicação de calor externo (por exemplo, cilindros aquecidos), este calor pode ser empregado opcionalmente com fins de aperfeiçoar a processabilidade, reduzir força de extração, aumentar taxas de extração e aperfeiçoar uniformidade da fibra.

[62] Extrair segundo a maneira acima descrita pode resultar na formação de poros que possuem dimensão em nanoescala ("nanoporos"). Por exemplo, os nanoporos podem ter uma dimensão transversal média de cerca de 800 nanômetros ou menos, em algumas modalidades, de cerca de 1 a cerca de 500 nanômetros, em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 450

nanômetros, em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 400 nanômetros, e em algumas modalidades, de cerca de 10 a cerca de 100 nanômetros. Os microporos também podem ser formados ao redor e nos domínios em microescala durante o estiramento para ter uma dimensão transversal média de cerca de 0,5 a cerca de 30 micrômetros, em algumas modalidades, de cerca de 1 a cerca de 20 micrômetros, e em algumas modalidades, de cerca de 2 micrômetros a cerca de 15 micrômetros. Os microporos e/ou nanoporos podem ter qualquer forma regular ou irregular, tal como esférica, alongada, etc. Em certos casos, a dimensão axial dos microporos e/ou nanoporos pode ser maior que a dimensão transversal para que a razão de aspecto (a razão entre a dimensão axial e a dimensão transversal) seja de cerca de 1 a cerca de 30, em algumas modalidades, de cerca de 1,1 a cerca de 15, e em algumas modalidades, de cerca de 1,2 a cerca de 5. A "dimensão axial" é a dimensão no sentido do eixo principal (por exemplo, comprimento), que é normalmente no sentido do estiramento.

[63] Os presentes inventores também descobriram que os poros (por exemplo, microporos, nanoporos, ou ambos) podem ser distribuídos de uma forma substancialmente homogênea por todo o material. Por exemplo, os poros podem ser distribuídos em colunas que são orientadas em um sentido geralmente perpendicular ao sentido em que a tensão é aplicada. Essas colunas podem ser geralmente paralelas umas às outras por toda a largura do material. Sem a intenção ser limitado pela teoria, acredita-se que a presença dessa rede porosa homogeneamente distribuída pode resultar numa resistência térmica alta, bem como em boas propriedades mecânicas (por exemplo, dissipação de energia sob carga e resistência ao impacto). Há um grande contraste com as técnicas convencionais para criar poros que envolvem o uso de agentes de expansão, que tende a resultar uma distribuição descontrolada de poros e fracas propriedades mecânicas. Notavelmente, a formação da rede porosa pelo processo descrito acima não resulta necessariamente em uma mudança substancial no tamanho transversal (por exemplo, largura) do material. Em outras palavras, o material não é substancialmente estreitado, o que permite que

o material retenha um maior grau de propriedades de resistência.

[64] Além de formar uma rede porosa, o estiramento também pode aumentar significativamente a dimensão axial dos domínios em microescala para que eles tenham uma forma geralmente linear, alongada. Por exemplo, os domínios em microescala alongados podem ter uma dimensão axial média que seja cerca de 10% ou mais, em algumas modalidades, de cerca de 20% a cerca de 500%, e em algumas modalidades, de cerca de 50% a cerca de 250% maior que a dimensão axial dos domínios antes do estiramento. A dimensão axial após o estiramento pode, por exemplo, variar de cerca de 0,5 a cerca de 250 micrômetros, em algumas modalidades, de cerca de 1 a cerca de 100 micrômetros, em algumas modalidades, de cerca de 2 a cerca de 50 micrômetros, e em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 25 micrômetros. Os domínios em microescala também podem ser relativamente finos e, assim, ter uma dimensão transversal pequena. Por exemplo, a dimensão transversal pode ter de cerca de 0,05 a cerca de 50 micrômetros, em algumas modalidades, de cerca de 0,2 a cerca de 10 micrômetros, e em algumas modalidades, de cerca de 0,5 a cerca de 5 micrômetros. Isto pode resultar em uma razão de aspecto para os domínios em microescala (a razão da dimensão axial para a dimensão de corte transversal) de a partir de 2 a cerca de 150, em algumas modalidades de cerca de 3 a cerca de 100, e em algumas modalidades, de cerca de 4 a cerca de 50.

[65] Como resultado da estrutura de domínio alongada e porosa, os presentes inventores descobriram que o material polimérico resultante pode expandir-se uniformemente em termos de volume quando extraído em sentido longitudinal, o que se espelha em um reduzido "coeficiente de Poisson", tal como determinado de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Coeficiente de Poisson} = - E_{\text{transversal}} / E_{\text{longitudinal}}$$

onde  $E_{\text{transversal}}$  é a deformação transversal do material e  $E_{\text{longitudinal}}$  é a deformação longitudinal do material. Mais especificamente, o coeficiente de Poisson do material pode ser aproximadamente 0 ou até mesmo negativo. Por exemplo, o coeficiente de Poisson pode ser de cerca de 0,1 ou menos, em



algumas modalidades de cerca de 0,08 ou menos, e em algumas modalidades, de cerca de -0,1 a 0,04. Quando o coeficiente de Poisson é zero, não há contração no sentido transversal quando o material é expandido no sentido longitudinal. Quando o coeficiente de Poisson é negativo, as dimensões transversais ou laterais do material também se expandem quando o material é estirado no sentido longitudinal. Os materiais com um coeficiente de Poisson negativo podem, assim, exibir um aumento da largura quando estirados no sentido longitudinal, o que pode resultar numa maior absorção de energia no sentido cruzado.

### III. Isolamento Térmico

[66] O material polimérico da presente invenção pode, geralmente, ter uma variedade de formas diversas, dependendo da aplicação particular, tais como filmes, materiais fibrosos, artigos moldados, perfis, etc., bem como compósitos e laminados dos mesmos, para utilização em casos de isolamento térmico. Em uma modalidade, por exemplo, o material polimérico encontra-se em forma de película ou camada de película. Películas de multicamada podem conter de duas (2) a quinze (15) camadas, e em algumas modalidades, de três (3) a doze (12) camadas. Tais películas multicamada contêm normalmente ao menos uma camada base e ao menos uma camada adicional (por exemplo, camada superficial), mas pode conter quantas camadas desejado. Por exemplo, a película multicamada pode ser formada a partir de uma camada base e uma ou mais camadas superficiais, em que a camada base e/ou camada ou camadas superficiais são formadas a partir do material polimérico da presente invenção. Deve-se entender, no entanto, que outros materiais poliméricos podem ser igualmente empregados na camada de base e/ou camada ou camadas superficiais, tais como polímeros de poliolefina.

[67] A espessura da película pode ser relativamente pequena de modo a aumentar a flexibilidade. Por exemplo, a película pode ter uma espessura de cerca de 1 a cerca de 200 micrômetros, em algumas modalidades de cerca de 2 a cerca de 150 micrômetros, em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 100 micrômetros e, em algumas modalidades, de cerca de 10 a cerca de 60

micrômetros. Apesar da pouca espessura, a película pode, no entanto, ser capaz de manter boas propriedades mecânicas durante o uso. Por exemplo, a película pode ser relativamente maleável. Um parâmetro indicativo da ductibilidade da película é a porcentagem de seu alongamento em seu ponto de ruptura, conforme determinado pela curva de tensão deformação, tal como obtida em conformidade com a norma ASTM D638-10 a 23 °C. Por exemplo, a porcentagem do alongamento na ruptura da película no sentido da máquina ("MD") pode ser de cerca de 10% ou mais, em algumas modalidades cerca de 50% ou mais, em algumas modalidades cerca de 80% ou mais e, em outras modalidades, de cerca de 100% a cerca de 600%. Da mesma forma, a porcentagem do alongamento na ruptura da película na direção transversal ("CD") pode ser de cerca de 15% ou mais, em algumas modalidades cerca de 40% ou mais, em algumas modalidades cerca de 70% ou mais e, em outras modalidades, de cerca de 100% a cerca de 400%. Outro parâmetro indicativo de ductibilidade é o módulo de elasticidade da película, que é igual à razão da tensão de resistência para deformação elástica e é determinada a partir da inclinação da curva tensão deformação. Por exemplo, a película exibe tipicamente um módulo de elasticidade de MD e/ou CD de cerca de 2500 Megapascals ("MPa") ou menos, em algumas modalidades cerca de 2200 MPa ou menos, em algumas modalidades de cerca de 50 MPa a cerca de 2000 MPa, e em algumas modalidades, a partir de cerca de 100 MPa a cerca de 1.000 MPa. O módulo de elasticidade pode ser determinado em conformidade com a ASTM D638-10 a 23 °C.

[68] Embora a película seja dúctil, ela pode ser ainda relativamente forte. Um parâmetro indicativo da força relativa da película é a sua resistência máxima à tensão, que é igual à tensão máxima obtida em uma curva de tensão-deformação, tal como obtido de acordo com a norma ASTM D638-10. Por exemplo, a película Pode exibir uma tensão máxima MD e/ou CD de cerca de 5 a cerca de 65 MPa, em algumas modalidades de cerca de 10 a cerca de 60 MPa e, em outras modalidades, de cerca de 20 MPa a cerca de 55 MPa. A película pode exibir também uma quebra de tensão MD e/ou CD de cerca de 5 MPa a

cerca de 60 MPa, em algumas modalidades de cerca de 10 MPa a cerca de 50 MPa e, em algumas modalidades, de cerca de 20 MPa a cerca de 45 MPa. A tensão máxima e a tensão de ruptura podem ser determinadas em conformidade com a ASTM D638-10 a 23 °C.

[69] Além de uma película, o material polimérico pode ter também a forma de um material fibroso ou uma camada ou componente de um material fibroso, o qual pode incluir fibras descontínuas individuais ou filamentos (fibras contínuas), bem como fios, tecidos, etc., formados a partir de tais fibras. Fios podem incluir, por exemplo, várias fibras descontínuas que são torcidos juntos ("fio fiado"), filamentos agrupados sem torção ("fio de zero-torção"), filamentos definidos em conjunto com um grau de torção, filamento único com ou sem torção ("monofilamento"), etc. O fio pode ou não pode ser texturizado. Tecidos adequados podem igualmente incluir, por exemplo, tecidos, tecidos de malha, tecidos não tecidos (tecido de filamentos contínuos termossoldados, tecido extrudado por sopro, tecido cardado e penteado, tecido em via úmida, tecido em via aérea, tecidos co-formes, tecidos hidraulicamente emaranhados etc) e outros.

[70] As fibras formadas a partir da composição termoplástica podem geralmente ter qualquer configuração desejada, incluindo monocomponente e multicomponente (por exemplo, configuração de revestimento-núcleo, configuração lado-a-lado, configuração misturada segmentada, configuração de ilha-no-mar, e assim por diante). Em algumas modalidades, as fibras podem conter um ou mais polímeros adicionais como um componente (por exemplo, bicomponente) ou constituinte (por exemplo, biconstituinte) para aumentar ainda mais a resistência e outras propriedades mecânicas. Por exemplo, a composição termoplástica pode formar um componente de revestimento de uma fibra bicomponente de revestimento/núcleo, enquanto que um polímero adicional pode formar o componente do núcleo, ou *vice-versa*. O polímero adicional pode ser um polímero termoplástico, tal como poliésteres, por exemplo, ácido polilático, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, e assim por diante; poliolefinas, por exemplo, polietileno, polipropileno, polibutileno, e assim por

diante; politetrafluoroetileno; acetato de polivinil; cloreto acetato de polivinil; polivinil butiral; resinas acrílicas, por exemplo, poliacrilato, polimetilacrilato, polimetilmetacrilato, e assim por diante; poliamidas, por exemplo, náilon; cloreto de polivinil; cloreto de polivinilideno; poliestireno; álcool polivinílico; e poliuretanos.

[71] Quando utilizados, as fibras podem, em vez de sofrer fraturas, deformar-se quando da aplicação de pressão. As fibras podem, assim, continuar a funcionar como membros de suporte de carga, mesmo depois da fibra tiver apresentado alongamento substancial. Nesse aspecto, as fibras da presente invenção são capazes de exibir propriedade de alongamento máximo melhoras, por exemplo, porcentagem de alongamento da fibra a seu máximo carregamento. Por exemplo, as fibras da presente invenção podem exibir um alongamento de pico de cerca de 50% ou mais, em algumas modalidades, cerca de 100% ou mais, em algumas modalidades, de cerca de 200% a cerca de 1500%, e em algumas modalidades, de cerca de 400% a cerca de 800%, tal como determinado de acordo com ASTM D638-10 a 23 °C. Esses alongamentos podem ser obtidos para fibras que têm uma ampla variedade de diâmetros médios, tais como aqueles que variam de cerca de 0,1 a cerca de 50 micrômetros, em algumas modalidades, de cerca de 1 a cerca de 40 micrômetros, em algumas modalidades, de cerca de 2 a cerca de 25 micrômetros, e em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 15 micrômetros.

[72] Embora possuam a habilidade de estirar-se sob pressão, as fibras da presente invenção podem permanecer também relativamente fortes. Por exemplo, as fibras podem apresentar tensões elásticas de pico de cerca de 25 a cerca de 500 Megapascals ("MPa"), em algumas modalidades, de cerca de 50 a cerca de 300 MPa, e em algumas modalidades, de cerca de 60 a cerca de 200 MPa, tal como determinado de acordo com ASTM D638-10 a 23 °C. Outro parâmetro que é indicativo da resistência relativa das fibras da presente invenção é a "tenacidade", que indica a resistência à tração de uma fibra expressa como a força por unidade de densidade linear. Por exemplo, as fibras

da presente invenção podem ter uma tenacidade de cerca de 0,75 a cerca de 6,0 gramas-força ("gf") por denier, em algumas modalidades, de cerca de 1,0 a cerca de 4,5 gf por denier, e em algumas modalidades, de cerca de 1,5 a cerca de 4,0 gf por denier. O denier das fibras pode variar, dependendo da aplicação desejada. Normalmente as fibras são formadas para terem um denier por filamento (isto é, a unidade de densidade linear igual à massa em gramas por 9000 metros de fibra) inferior a cerca de 6, em algumas modalidades, inferior a cerca de 3 e, em algumas modalidades, de cerca de 0,5 a cerca de 3.

[73] Se desejado, o material polimérico da presente invenção pode ser sujeito a uma ou mais etapa adicional, antes e/ou depois da extração. Exemplos de tais processos incluem, por exemplo, extração por cilindro sulcado, gravação, revestimento etc. Em certas modalidades, o material polimérico pode ser também recozido, de modo a garantir que retenha o formato desenhado. O recozimento normalmente ocorre a temperaturas acima da temperatura de transição vítrea do polímero matricial, como temperaturas de a partir de cerca de 40 °C a cerca de 120 °C; em algumas modalidades de a partir de cerca de 50 °C a cerca de 100°C; e em outras modalidades, de a partir de cerca de 70 °C a cerca de 90 °C. As fibras também podem ter a superfície tratada usando alguma das várias técnicas conhecidas a fim de melhorar suas propriedades. Por exemplo, feixes de alta energia (por exemplo, plasma, raios-x, feixe de elétrons, etc.) pode ser usado para remover ou reduzir quaisquer camadas superficiais, mudar a polaridade da superfície, porosidade, topografia, fragilizar uma camada de superfície, etc. Caso se deseje, um tal tratamento de superfície pode ser utilizado antes e/ou extração da composição termoplástica.

[74] Independentemente de seu formato particular, o material polimérico pode ser empregado em uma ampla gama de tipos de isolamento para administração térmica de essencialmente qualquer superfície ou volume, seja plena ou parcialmente inserido. Exemplos não-limitantes incluem materiais de isolamento para unidades de refrigeração (por exemplo, geladeiras, freezers, máquinas de venda automática, etc); componentes automotivos (por exemplo, assentos traseiros e dianteiros, descansos de cabeça, descansos de braço,

painéis de porta, prateleiras posteriores/bandejas de bagageiro, volantes e guarnições interiores, painel de carro, etc.); indumentária (por exemplo, casacos, camisas, calças, luvas, aventais, jardineiras, sapatos, botas, vestimentas de cabeça, forro para meias, etc); mobília e roupas de cama (por exemplo, sacos de dormir, edredons, etc); armazenamento de fluidos/sistemas de transferência (por exemplo, tubos ou tanques para hidrocarbonetos líquidos ou gasoso, nitrogênio líquido, oxigênio, hidrogênio ou petróleo bruto); ambientes extremos (por exemplo, submarinos ou espaciais); produtos alimentícios ou de bebida (por exemplo, xícaras, apoiadores de xícaras, pratos, etc); recipientes e garrafas; e outros.

[75] Painéis de construção, por exemplo, podem ser formado a partir do material polimérico da presente invenção e empregados sem limitação na construção de paredes de fundação, paredes frontais (por exemplo, em edifícios que não possuem porão), paredes-cortina de base caseira fabricados, sistemas de chão, sistemas de teto, paredes exteriores superiores, paredes-cortina, paredes exteriores em áreas que usam exteriores de maçonaria, etc. Com referência, por exemplo, às Figs. 1-2, uma modalidade de um painel de construção (por exemplo, painel de parede de fundação) que pode ser formado de acordo com a presente invenção é mostrado com mais detalhes. Tal como ilustrado, uma construção contém paredes de fundação exteriores e interiores 10 que definem coletivamente uma fundação 12. Cada parede de fundação 10 é, por sua vez, definida por um ou mais painéis de parede de fundação 14. Na ilustração, cada painel de parede de fundação 14 inclui uma chapa inferior 16 e uma seção de parede vertical 18, e uma chapa superior 20. Cada seção de parede vertical 18 inclui uma seção de parede principal 22 e pinos de reforço verticalmente orientados 23 afixados a ou integrais à seção de parede principal, espaçados regularmente ao longo da extensão da seção de parede e estendendo-se internamente em relação à superfície interior da seção de parede principal. Na modalidade ilustrada na Fig. 1, suportes de ancoragem em formato de cunha 24 são encaixados aos pinos no topo e na parte inferior da seção de parede para auxiliar na ancoragem da chapa inferior e da chapa superior, e/ou

qualquer outro anexo, à porção principal da seção de parede vertical.

[76] Tal como ilustrado, vigas convencionais 26 (por exemplo, vigas de aço em formato de I) são encaixadas às seções de parede, conforme necessário, de modo a suportar trechos de chão sobrejacentes. Tais vigas podem ser apoiadas conforme necessário por colunas 28 e/ou enchimentos 30. Colunas de suporte adicionais podem ser igualmente empregadas nas extremidades das vigas, ou adjacente às mesmas, de modo a cumprir com requerimentos específicos individuais da concepção de construção. Pinos de reforço sólidos 23 podem ser utilizados para anexar as vigas a painéis respetivas da parede de fundação. Tal como mostrado na Fig. 2, uma seção de parede principal 22 é geralmente definida entre uma superfície interna e a superfície extrema do painel de parede 14. Em conformidade com uma modalidade da presente invenção, a seção de parede 22 pode incluir o material polimérico da presente invenção como isolamento térmico 32, o qual provê uma barreira térmica entre a superfície de face voltada para o interior da parede e a superfície de parede voltada para o exterior da parede. A placa inferior 16 e a placa superior 20 podem ser fixadas à seção principal 22 com o apoio de suportes em formato de cunha 24 ou outras estruturas de suporte. A placa inferior 16 pode apoiar a parede de fundação e superestrutura de construção sobrejacente a partir de uma base fabricada subjacente, como, por exemplo, rodapé de concreto 55.

[77] Em mais modalidades da presente invenção, o material polimérico da presente invenção pode ser utilizado em indumentárias, tais como calçados e peças de roupa. O material polimérico pode ser usado para formar as próprias peças de indumentário ou simplesmente como forro. Referindo-se às Figs. 3-4, por exemplo, uma modalidade de um forro térmico 100 para um calçado é mostrada, a qual pode ser formada a partir do material polimérico da presente invenção. Nesta modalidade específica, o forro térmico 100 contém uma camada de isolamento térmico 112, a qual pode ser formada a partir do material polimérico da presente invenção, e que é encapsulada dentro dos limites das camadas de suporte 114 e 116. Normalmente, a camada de isolamento 112 é

cortada e então disposta em uma superfície superior 113 da primeira camada de suporte 114. O forro térmico 100 é completado dispondo a segunda camada de suporte 116, tendo um material de vestimenta 118 laminado sobre uma superfície superior 122 de uma camada de material polimérico 120, sobre a camada de isolamento 112. A periferia da primeira e segunda camada de suporte 114 e 116 pode ser hermeticamente vedada por um soldador ultrassônico ou de alta frequência para envolver a camada de isolamento 112. O forro 100 também pode incluir uma região frontal 125, que inclui as camadas superiores e inferiores unidas sem nenhum material de isolamento 112 entre elas. Esta região frontal inclui linhas de contorno elevadas 127 com linhas de corte ao longo das quais o forro 100 pode ser aparado para se ajustar a diversos tamanhos de sapatos. Em outras modalidades adicionais, o forro térmico 100 é formado inteiramente a partir de material polimérico da presente invenção.

[78] Outros tipos de peças de indumentário e forros térmicos podem ser igualmente formados de acordo com a presente invenção. Com referência à Fig. 5, por exemplo, uma modalidade de uma veste 200 (por exemplo, um casaco) que inclui uma porção para corpo 220, mangas 222 e uma gola 224 anexada à porção para corpo. Nesta modalidade específica, a veste 200 é formada a partir de um tecido 202 que seja um laminado que inclua uma camada exterior 212 e uma camada interior 214, a qual define uma superfície voltada para o corpo 225. A camada externa 212 também inclui um fechamento frontal 226 que inclui fechos 228, ou alternativamente um prendedor deslizante (não mostrado). Se desejado, a camada exterior 212 e/ou camada interna 214 podem ser formadas a partir do material polimérico da presente invenção. No entanto, em certas modalidades, a pare externa 212 pode ser outro material, tal como náilon, poliéster, algodão, ou misturas dos mesmos. Em mais outras modalidades, a veste 200 é formada inteiramente a partir de material polimérico da presente invenção.

[79] O material polimérico pode ser utilizado na formação de materiais de isolamento térmico em aplicações automotivas. A título de exemplo, fibras do material polimérico podem ser utilizadas de modo benéfico em artigos que



possam melhorar o conforto e/ou a estética de um veículo, bem como prover uma barreira térmica (por exemplo, coberturas e/ou enchimento para viseiras, alojamentos para altifalantes e coberturas, coberturas para assentos, agentes de escorregamento de vedação e forros para coberturas de assento, carpetes e reforços de carpete incluindo forros de carpete, capachos para carro e forros para capachos de carro, coberturas para cintos de segurança e ancoragens de cinto de segurança, cobertura para fundo de bagageiro, tecidos decorativos em geral, etc.), bem como materiais que possam prover isolamento térmico em geral (por exemplo, enchimento de coluna, enchimentos para guarnições de porta, forros de capô, materiais de isolamento sonoro gerais, silenciador de escape, partes de carroceria, janelas, tetos solares, reforços pneumáticos, etc).

[80] Utilização do material polimérico é aplicável a uma grande gama de aplicações de transporte e não se destina, de forma alguma, a limitar-se à indústria automotora. Por exemplo, o material polimérico pode ser usado na indústria de transporte em qualquer aplicação adequada, incluindo-se, sem limitação, aplicações aéreas e espaciais (por exemplo, aeronaves, helicópteros, transportes espaciais, dispositivos aeroespaciais militares, etc), aplicações marinhas (barcos, navios, veículos recreativos), trens e outros.

[81] A presente invenção pode ser melhor compreendida com referência aos seguintes exemplos.

#### Métodos de Teste

##### *Propriedades Condutoras:*

[82] A condutividade térmica ( $W/mK$ ) e a resistência térmica ( $m^2K/W$ ) foram determinados de acordo com a norma ASTM E-1530-11 ("Resistência à Transmissão Técnica de Materiais Pela Técnica de Metro de Fluxo de Calor Guardado) usando um testador Anter Unitherm Modelo 2022. A temperatura de ensaio de alvo foi de  $25^{\circ}C$  e a carga aplicada foi de  $0,17 MPa$ . Antes da testagem, as amostras foram condicionadas por mais de 40 horas a uma temperatura de  $23^{\circ}C (+2^{\circ}C)$  e umidade relativa de  $50\% (+10\%)$ . A admitância térmica ( $W/m^2K$ ) também foi calculada dividindo-se 1 pela resistência térmica.

##### *Taxa de Fluxo à Fusão:*

[83] A taxa de fluxo à fusão (“MFR”) é o peso de um polímero (em gramas) forçado através de um orifício de reômetro de extrusão (0,0825 polegada de diâmetro) quando submetido a uma carga de 2.160 gramas em 10 minutos, normalmente em 190 °C, 210 °C, ou 230 °C. Salvo indicação em contrário, a taxa de fluxo à fusão é medida de acordo com o método de teste ASTM D1239 com um Plastômetro de Extrusão Tinius Olsen.

*Propriedades Térmicas:*

[84] A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) pode ser determinada por meio de análise dinâmico-mecânica (DMA), de acordo com ASTM E1640-09. Um instrumento Q800 da TA Instruments pode ser usado. As execuções experimentais podem ser executadas em geometria de tensão/tensão, em um modo de varrimento de temperatura na faixa de -120 °C a 150 °C com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min. A frequência de amplitude de força pode ser mantida constante (2 Hz) durante o teste. Três (3) amostras independentes podem ser testadas para obter uma temperatura de transição vítrea média, que é definida pelo valor de pico da curva da tangente  $\delta$ , em que a tangente  $\delta$  é definida como a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento (tangente  $\delta = E''/E'$ ).

[85] A temperatura de fusão pode ser determinada por meio de calorimetria diferencial de varredura (DSC). O calorímetro diferencial de varredura pode ser um calorímetro diferencial de varredura DSC Q100, que pode ser preparado com um acessório de resfriamento por nitrogênio líquido e com um programa de software de análise UNIVERSAL ANALYSIS 2000 (versão 4.6.6), ambos disponíveis pela T.A. Instruments Inc. de New Castle, Delaware. Para evitar o manuseio direto das amostras, podem ser utilizadas pinças e outras ferramentas. As amostras podem ser colocadas em um prato de alumínio e pesadas com precisão de 0,01 miligrama em uma balança analítica. Pode ser colocada uma tampa sobre a amostra de material no prato. Normalmente, os péletes de resina podem ser colocados diretamente no prato de pesagem.

[86] O calorímetro diferencial de varredura pode ser calibrado usando um padrão do metal índio e pode ser feita uma correção de base de referência,

conforme descrito no manual de operação do calorímetro diferencial de varredura. A amostra do material pode ser colocada na câmara de teste do calorímetro diferencial de varredura para o teste, e um prato vazio pode ser usado como referência. Todos os testes podem ser executados com a purga com nitrogênio de 55 centímetros cúbicos por minuto (grau industrial) na câmara de testes. Para as amostras de péletes de resina, o programa de aquecimento e resfriamento é um teste de 2 ciclos que começou com o equilíbrio da câmara a -30 °C, seguido por um primeiro período de aquecimento, a uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto até a temperatura de 200 °C, seguido pelo equilíbrio da amostra a 200 °C por 3 minutos, seguido por um primeiro período de resfriamento numa taxa de resfriamento de 10 °C por minuto, a uma temperatura de -30 °C, seguido pelo equilíbrio da amostra a -30 °C por 3 minutos, e em seguida um segundo período de aquecimento, a uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto a uma temperatura de 200 °C. Para as amostras de fibras, o programa de aquecimento e resfriamento pode ser um teste de 1 ciclo que inicia com o equilíbrio da câmara a -25 °C, seguido por um período de aquecimento numa taxa de aquecimento de 10 °C por minuto a uma temperatura de 200 °C, seguido pelo equilíbrio da amostra a 200 °C por 3 minutos, e em seguida, um período de resfriamento numa taxa de resfriamento de 10°C por minuto até a temperatura de -30 °C. Todos os testes são realizados com uma purga com nitrogênio de 55 centímetros cúbicos por minuto (grau industrial) na câmara de testes.

[87] Os resultados podem ser avaliados usando o programa de software de análise UNIVERSAL ANALYSIS 2000, que identifica e quantifica a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da inflexão, os picos endotérmicos e exotérmicos, e as áreas sob os picos nos gráficos de DSC. A temperatura de transição vítrea pode ser identificada como a região da linha do gráfico onde ocorreu uma nítida mudança na inclinação, e a temperatura de fusão pode ser determinada usando um cálculo automático de inflexão.

*Propriedades Elásticas da Película:*

[88] Foram testadas as propriedades elásticas de películas (tensão máxima, módulo, deformação em ruptura e energia por volume em ruptura) em um quadro de elasticidade MTS Synergie 200. O teste foi executado em conformidade com a norma ASTM D638-10 (a cerca de 23 °C). Amostras de película foram cortadas em formato de osso canino com largura central de 3,0 mm antes da testagem. As amostras de película em forma de osso canino podem ser mantidas em seu lugar usando-se elementos de pega no dispositivo MTS Synergie 200 com comprimento de medida de 18,0 mm. As amostras da película foram esticadas a uma velocidade de tração de 5,0 pol/min até ocorrer a ruptura. Cinco amostras podem ser testada para cada película tanto no sentido da máquina (MD) quando em sentido transversal (CD). Pode-se usar um programa de computador (por exemplo, TestWorks 4) para coletar dados durante o teste e gerar uma curva de tensão versus deformação, a partir da qual podem ser determinadas várias propriedades, incluindo módulo, tensão máxima, alongamento e energia na ruptura.

*Propriedades Elásticas da Fibra:*

[89] Propriedades elásticas da fibra podem ser determinadas em conformidade com a norma ASTM 638-10 a 23°C. Por exemplo, espécimens individuais de fibra podem ser inicialmente encurtadas (por exemplo, cortadas com tesoura) até 38 mm em comprimento, e posicionadas separadamente sobre um pedaço de veludo negro. Podem ser coletadas de 10 a 15 amostras dessa forma. As amostras de fibra podem ser, então, montadas numa condição substancialmente reta em uma estrutura de papel retangular, com dimensões externas de 51 milímetros x 51 milímetros e dimensões internas de 25 milímetros x 25 milímetros. As extremidades de cada amostra de fibra podem ser operacionalmente fixadas à estrutura, prendendo-se cuidadosamente as extremidades das fibras aos lados da estrutura com fita adesiva. Cada amostra de fibra pode ser então medida para sua dimensão de fibra cruzada, externa, relativamente mais curta, empregando-se um microscópio convencional de laboratório, que pode ser devidamente calibrado e ajustado com ampliação de 40X. A dimensão da fibra cruzada pode ser registrada como o diâmetro da

amostra de fibra individual. A estrutura auxilia a montagem das extremidades das amostras de fibra nas fixações superior e inferior de uma taxa constante do testador elástico do tipo de extensão, de forma a evitar o dano excessivo às amostras de fibra.

[90] Uma taxa constante do tipo de extensão do testador elástico e uma célula de carga apropriada podem ser empregadas no teste. A célula de carga pode ser escolhida (por exemplo, 10N) para que o valor do teste fique entre 10-90% da escala total da carga. O testador elástico (isto é, MTS SYNERGY 200) e a célula de carga podem ser obtidos pela MTS Systems Corporation, de Eden Prairie, Michigan. As amostras de fibra na montagem da estrutura podem ser então montados entre as garras do testador elástico, tal que as extremidades das fibras sejam operacionalmente mantidas pelas garras do testador elástico. Em seguida, os lados da estrutura de papel que se estendem paralelamente ao comprimento da fibra podem ser cortados ou, de outra forma, separados para que o testador elástico aplique a força de teste somente sobre as fibras. As fibras podem ser, então, submetidas a um teste de tração, com uma taxa de tração e velocidade de garra de 12 polegadas por minuto. Os dados resultantes podem ser analisados usando um programa de software TESTWORKS 4, da MTS Corporation, com a seguinte configuração de teste:

Entradas para Cálculo			Entradas para Teste	
Queda no marcador de ruptura	50%		Sensibilidade à ruptura	90%
Alongamento do marcador de ruptura	0,1 pol		Limite de ruptura	10 g <sub>f</sub>
Comprimento de segurança nominal	1 pol		Taxa de aquisição de dados	10 Hz
Pré-carga solta	1 lb <sub>f</sub>		Comprimento em Denier	9000 m
Comprimento de segmento da inclinação	20%		Densidade	1,25 g/cm <sup>3</sup>
Desvio de produção	0,20%		Velocidade inicial	12 pol/min
Comprimento do	2%		Velocidade	2 pol/min

segmento de produção		secundária	
----------------------	--	------------	--

[91] Os valores de tenacidade podem ser expressos em termos de força-grama por denier. O alongamento de pico (% de força na ruptura) e a tensão de pico também podem ser calculados.

*Razão de Expansão, Densidade e Volume de Poro Percentual:*

[92] Para determinar a razão de expansão, a densidade e a o volume de poro percentual, a largura ( $W_i$ ) e a espessura ( $T_i$ ) da amostra foram inicialmente medidos antes do estiramento. O comprimento ( $L_i$ ) antes do estiramento também pôde ser determinado pela medição da distância entre duas marcas numa superfície da amostra. Consequentemente, a amostra pôde ser estirada para iniciar o esvaziamento. A largura ( $W_f$ ), espessura ( $T_f$ ) e comprimento ( $L_f$ ) da amostra puderam então ser medidos o mais próximo de 0,01 mm usando um Compasso Digimatic (Mitutoyo Corporation). O volume ( $V_i$ ) antes do estiramento pôde ser calculado por  $W_i \times T_i \times L_i = V_i$ . O volume ( $V_f$ ) após o estiramento pôde ser calculado por  $W_f \times T_f \times L_f = V_f$ . A razão de expansão ( $\Phi$ ) pôde ser calculada por  $\Phi = V_f/V_i$ ; a densidade ( $P_f$ ) foi calculada por:  $P_f = P_i/\Phi$ , onde  $P_i$  é a densidade do material precursor; e o volume de poro percentual (%  $V_v$ ) pôde ser calculado por:  $\%V_v = (1 - 1/\Phi) \times 100$ .

*Teor de umidade:*

[93] O teor de umidade pode ser determinado usando um analisador de umidade Arizona Instruments Computrac Vapor Pro (Modelo nº 3100) substancialmente de acordo com ASTM D 7191-05, que está incorporada em sua totalidade neste documento por referência para todos os fins. A temperatura de teste (§X2.1.2) pode ser de 130 °C, o tamanho da amostra (§X2.1.1) pode ser de 2 a 4 gramas, e o tempo de purga do frasco (§X2.1.4) pode ser de 30 segundos. Além disso, os critérios finais (§X2.1.3) podem ser definidos como um modo de "previsão", o que significa que o teste termina quando os critérios programados internamente (que matematicamente calculam o parâmetro do teor de umidade) são atendidos.

EXEMPLO 1

[94] Demonstrou-se a habilidade de formar um material polimérico para utilização em isolamento térmico. De início, demonstrou-se, uma mistura de 85,3% em peso de ácido polilático (PLA 6201D, Natureworks®), 9,5% em peso de um aditivo de microinclusão, 1,4% em peso de um aditivo de nanoinclusão, e 3,8% em peso de um modificador interfacial. O aditivo de microinclusão foi o Vistamaxx™ 2120 (ExxonMobil), que é um copolímero de poliolefina/elastômero com uma taxa de fluxo à fusão de 29 g/10 min (190 °C, 2160 g) e uma densidade de 0,866 g/cm<sup>3</sup>. O aditivo de nanoinclusão foi o poli(etileno-co-metil acrilato-co-glicidil metacrilato) (Lotader® AX8900, Arkema) com uma taxa de fluxo à fusão de 5-6 g/10 min (190 °C/2160 g), um teor de metacrilato de glicidil de 7 a 11% em peso, teor de acrilato de metil de 13 a 17% em peso, e teor de etileno de 72 a 80% em peso, o modificador interfacial interno foi o lubrificante WI 285 PLURIOL® da BASF que são fluidos funcionais de polialquilenoglicol. Os polímeros foram introduzidos em uma extrusora de rosca dupla de co-rotação (ZSK-30, diâmetro de 30 mm, comprimento de 1328 milímetros) para compostos que foram fabricados pela Werner and Pfleiderer Corporation, de Ramsey, Nova Jersey. A extrusora possuía 14 zonas, numeradas sequencialmente de 1-14, a partir do funil de alimentação até o molde. A primeira zona de barril n.º 1 recebeu as resinas *por meio* de alimentadora gravimétrica a uma vazão total de 15 libras por hora. O PLURIOL® WI285 foi adicionado por meio de bomba injetora na zona de barril n.º 2. O molde usado para extrudar a resina tinha 3 aberturas de molde (6 milímetros de diâmetro) que eram separadas por 4 milímetros. Após a formação, a resina extrudada foi resfriada numa correia transportadora resfriada por ventilação e formadas em péletes por um peletizador Conair. A velocidade da rosca da extrusora era de 200 rotações por minuto (“rpm”). Os peletes foram então alimentadas em massa a uma extrusora de parafusos de sinal aquecida até uma temperatura de 212°C em que a mistura fundida saía por uma fenda de 4,5 polegadas e extraída a uma espessura de película entre 0,54 a 0,58 mm.

## EXEMPLO 2

[95] A folha produzida no Exemplo 1 foi cortada a um comprimento de 6" e extraída até atingir 100% de alongamento usando-se quadro de tensão hidráulica MTS 820 em modo elástico a 50 mm/min.

### EXEMPLO 3

[96] A folha produzida no exemplo 1 foi cortada a um comprimento de 6" e em seguida estirada para 150% alongamento usando uma armação de tração hidráulica 820 MTS no modo de tração em 50 mm/min.

### EXEMPLO 4

[97] A folha produzida no Exemplo 1 foi cortada a um comprimento de 6" e em seguida estirada até 200% de alongamento usando-se quadro de tensão hidráulica MTS 820 no modo de tensão a 50 mm/min.

[98] Foram então determinadas as propriedades térmicas dos Exemplos 1-4. Os resultados são apresentados na tabela abaixo.

Exemplo	Espessura de amostra (mm)	Temp. de Superfície Superior (°C)	Temp. de Superfície Inferior (°C)	Temperatura de Dissipação de Calor (°C)	Temperatura de Amostra Média (°C)	Resistência Térmica ( $\text{m}^2\text{K}/\text{W}$ )	Admitância Térmica ( $\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ )	Condutividade Térmica ( $\text{W}/\text{mK}$ )
1	0,58	40,5	30,0	11,3	35,3	0,0032	312,5	0,180
2	0,54	40,5	26,4	10,3	33,5	0,0054	185,2	0,100
3	0,57	40,5	26,1	10,3	33,3	0,0057	175,4	0,100
4	0,56	40,5	25,1	10,0	32,8	0,0064	156,3	0,087

### EXEMPLO 5

[99] Os peletes foram formados tal como se descreveu no Exemplo 1 e em seguida alimentados em massa a uma extrusora de parafuso de sinal Rheomix 252 com uma razão L/D de 25:1 e aquecida a uma temperatura de cerca de 212°C em que a mistura fundida saiu por uma matriz Haake de película fundida de 6 polegadas, e foi extraída até uma espessura de película no intervalo entre 39,4  $\mu\text{m}$  e 50,8  $\mu\text{m}$  por meio de um cilindro de coleta Haake. A película foi extraída no sentido da máquina a uma deformação longitudinal de 160% a uma taxa de tração de 50 mm/min (taxa de deformação de 67% por min) por meio do quadro de tensão MTS Synergie 200 com elementos de pega a comprimento de medida de 75 mm.



### EXEMPLO 6

[100] Películas foram formadas tal como descrito no Exemplo 5, porém a película foi também extraída em sentido transversal a uma deformação de 100% a uma taxa de tração de 50 mm/min (taxa de deformação de 100%) com elementos de pega a comprimentos de medida de 50 mm.

[101] Várias propriedades das películas dos exemplos 5 a 6 foram testadas conforme descrito acima. Os resultados são apresentados nas tabelas 1 e 2.

Tabela 1: Propriedades da película

Ex.	Espessura média (μm)	Taxa de expansão (φ)	Porcentagem de volume vazio (%V <sub>v</sub> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
5	41,4	1,82	45	0,65
6	34,0	2,13	53	0,56

Tabela 2: Propriedades elásticas

Exemplo		Média Espessura (μm)	Média Módulo (MPa)	Média Tensão de cedência (MPa)	Média Tensão de ruptura (Mpa)	Média Deformação na ruptura (%)	Média Energia por volume na ruptura (J/cm <sup>3</sup> )
5	MD	44,5	466	41,4	36,9	54,6	16,8
	CD	40,4	501	15,9	15,9	62,6	9,4
6	MD	37,3	265	26,7	26,3	85,5	15,8
	CD	34,3	386	25,1	25,2	45,8	9,3

### EXEMPLO 7

[102] Os peletes foram formados tal como se descreveu no Exemplo 1 e em seguida alimentados em massa a uma extrusora de parafuso de sinal aquecida a uma temperatura de 212 °C, em que a mistura fundida saiu através de uma matriz de fenda de 4,5 polegadas e extraída até uma espessura de película entre 36 μm a 54 μm. As películas eram extraídas no sentido da máquina até cerca de 100% de modo a iniciar cavitação e formação de vácuo. A morfologia das películas foi analisada por microscopia de varredura de elétrons (SEM) antes e após o estiramento. Os resultados são mostrados nas Figs. 6 a 9. Tal como exibido nas Figs. 6-7, o aditivo de microinclusão foi, de início, dispersado por domínios com tamanho axial (no sentido da máquina) de a partir de cerca de 2 a cerca de 30 micrômetros e uma dimensão transversal (em

sentido transversal) de a partir de cerca de 1 a cerca de 3 micrômetros, ao passo que o aditivo de nanoinclusão foi inicialmente dispersado como domínios esféricos e esferoidais com tamanho axial de a partir de cerca de 100 a cerca de 300 nanômetros. As Figs. 8 a 9 mostram a película após o estiramento. Tal como indicado, formaram-se poros à volta dos aditivos de microinclusão e nanoinclusão. Os microporos formados à volta do aditivo de microinclusão geralmente tinham formato alongado em semelhante a uma fenda, com ampla distribuição de tamanho variando entre cerca de 2 e cerca de 20 micrômetros no sentido axial. Os nanoporos associados ao aditivo de nanoinclusão geralmente têm tamanho entre cerca de 50 a cerca de 500 nanômetros.

#### EXEMPLO 8

[103] Os peletes compostos do Exemplo 7 foram misturados a seco com outro aditivo de nanoinclusão, o qual era um masterbatch de argila de haloisita (MacroComp MNH-731-36, MacroM) contendo 22% em peso de uma nanoargila modificada de copolímero estirênico e 78% em peso de polipropileno (Exxon Mobil 3155). A relação de mistura foi 90% em peso dos peletes e 10% em peso do masterbatch de argila, o qual proveu um conteúdo argiloso total de 2,2%. A mistura seca foi então alimentada em massa a uma extrusora de parafuso de sinal aquecida a uma temperatura de 212 °C, onde a mistura fundida saiu através de uma matriz de fenda com largura de 4,5 polegadas e extraída até uma espessura de película em um intervalo de 51 a 58 µm. As películas eram extraídas no sentido da máquina até cerca de 100% de modo a iniciar cavitação e formação de vácuo.

[104] A morfologia das películas foi analisada mediante microscopia de varredura de elétrons (SEM) antes e depois do estiramento. Os resultados são mostrados nas Figs. 10-13. Tal como exibido nas Figs. 10-11, algumas das partículas de nanoargila (visível como regiões mais claras) tornaram-se dispersada na forma de domínios muito pequenos - isto é, de dimensão axial em um intervalo de cerca de 50 a cerca de 300 nanômetros. O masterbatch em si formou também domínios de um tamanho em microescala (dimensão axial a partir de cerca de 1 a cerca de 5 micrômetros). Também, o aditivo de

microinclusão (Vistamaxx™) formou domínios alongados, enquanto os aditivos de nanoinclusão (Lotader®, visíveis como pontos escuros ultrafinos e masterbatch de nanoargila, visível como plaquetas claras) formaram domínios esferoidais. A película esferoidal é mostrada nas Figs. 12-13. Tal como estruturado, a estrutura cavitada é mais aberta e demonstra ampla variedade de tamanhos de poros. Além de microporos altamente alongados formados pelas microinclusões (Vistamaxx™), as inclusões de masterbatch de nanoargila formaram microporos esferoidais mais abertos com tamanho axial de cerca de 10 microns ou menos, e tamanho transversal de cerca de 2 microns. Nanoporos esféricos também são formados por aditivos de nanoinclusão (Lotader® e partículas de nanoargila).

[105] Várias propriedades elásticas (sentido da máquina) das películas do Exemplo 1 e 2 foram igualmente testadas. Os resultados são providos abaixo na Tabela 3.

Tabela 3

Exemplo	Média Espessura (µm)	Média Módulo (MPa)	Média Tensão de Cessão (MPa)	Média Tensão na ruptura (MPa)	Média Deformação na ruptura (%)	Média Energia por Vol. (J/cm <sup>3</sup> )
1	49	2066	48,1	35	236	73
2	56	1945	41,3	36	299	85

[106] Tal como mostrado, a adição da carga de nanoargila resultou em um ligeiro aumento na tensão de ruptura e significativo aumento de alongamento na ruptura.

#### EXEMPLO 9

[107] Demonstrou-se a habilidade de formar fibras para utilização em isolamento térmico. Inicialmente, uma mistura precursora foi formada por 91,8% em peso de homopolímero de propileno isotático (M3661, taxa de fluxo à fusão de 14 g/10 a 210 °C e temperatura de fusão de 150 °C, Total Petrochemicals), 7,4% em peso de ácido polilático (PLA 6252, taxa de fluxo à fusão de 70 a 85 g/10 min a 210 °C, Natureworks®), e 0,7% em peso de um poliepóxido. O poliepóxido foi o poli(etileno-co-metil acrilato-co-glicidil metacrilato) (LOTADER®

AX8900, Arkema) tendo uma taxa de fluxo à fusão de 6 g/10 min (190 °C/2160 g), um teor de metacrilato de glicidil de 8% em peso, teor de acrilato de metil de 24% em peso, e teor de etileno de 68% em peso. Os componentes foram compostos em uma extrusora de rosca dupla de co-rotação (Werner and Pfleiderer ZSK-30 com um diâmetro de 30 mm e um L/D=44). A extrusora tinha sete zonas de aquecimento. A temperatura na extrusora variou de 180 °C a 220 °C. O polímero foi introduzido por gravimetria na extrusora no funil em 15 libras por hora e o líquido foi injetado no barril usando uma bomba peristáltica. A extrusora foi operada a 200 revoluções por minuto (RPM). Na última seção do barril (frente), um molde com 3 furos de 6 mm de diâmetro foi usado para formar o extrudado. O extrudado foi resfriado por ar em uma correia transportadora e peletizado usando um peletizador Conair.

[108] A fibra foi então produzida a partir da mistura precursora usando uma linha de rotação de fibra Davis-Standard equipada com uma extrusora de rosca única de 0,75 polegada e uma fieira de 16 furos com um diâmetro de 0,6 mm. As fibras foram coletadas em diferentes razões de tração. A velocidade de encurtamento variou de 1 a 1.000 m/min. A temperatura da extrusora variou de 175 °C a 220 °C. As fibras foram esticadas em uma máquina testadora elástica a 300 mm/min até 400% de alongamento a 25 °C. Para analisar a morfologia do material, as fibras foram rompidas por congelamento em nitrogênio líquido e analisadas através de microscópio eletrônico de varredura Jeol 6490LV em alto vácuo. Os resultados são mostrados nas Figs. 14-16. Como mostrado, são formados os poros esferoides que são alongados no sentido do esticamento. Foram formados tanto nanoporos (~50 nanômetros de largura, ~500 nanômetros de comprimento) quanto microporos (~0,5 micrômetro de largura, ~4 micrômetros de comprimento).

#### EXEMPLO 10

[109] Os peletes foram formados tal como descrito no Exemplo 1 e em seguida alimentados em massa a uma extrusora de parafuso único a 240°C, fundidos e passados através de uma bomba de fundição a uma taxa de 0,40 gramas por orifício por minutos através de uma fieira com diâmetro de 0,6 mm.

As fibras foram coletadas em queda livre (apenas a gravidade agindo como força de tração) e, em seguida, testadas para propriedades mecânicas a uma taxa de tração de 50 milímetros por minuto. As fibras foram então estiradas a frio a 23 °C em uma estrutura elástica MTS Synergie a uma taxa de 50 mm/min. As fibras foram estiradas em forças pré-definidas de 50%, 100%, 150%, 200% e 250%. Após o estiramento, a razão de expansão, volume de espaço vazio e densidade foram calculados para diversas taxas de força conforme mostrado nas tabelas abaixo.

Comprimento inicial (mm)	Diâmetro inicial (mm)	Volume inicial (mm <sup>3</sup> )	% de força	Comprimento após alongamento (mm)	Diâmetro após alongamento (mm)	Volume após alongamento (mm <sup>3</sup> )
50	0,1784	1,2498	50,0	75	0,1811	1,9319
50	0,2047	1,6455	100,0	100	0,2051	3,3039
50	0,1691	1,1229	150,0	125	0,165	2,6728
50	0,242	2,2998	200,0	150	0,1448	2,4701
50	0,1795	1,2653	250,0	175	0,1062	1,5502

% de força	Coefficiente de Poisson	Razão de expansão	Volume de espaço vazio (%)	Densidade Inicial (g/cc)	Densidade de espaço vazio (g/cc)	Observação
50	-0,030	1,55	35,3	1,2	0,78	Sem afunilamento
100	-0,002	2,01	50,2	1,2	0,60	Sem afunilamento
125	0,016	2,38	58,0	1,2	0,50	Sem afunilamento
150	0,201	1,07	6,9	1,2	1,12	afunilamento
175	0,163	1,23	18,4	1,2	0,98	totalmente afunilado

#### EXEMPLO 11

[110] As fibras foram formadas como descrito no Exemplo 10, com a exceção de que foram coletadas a uma velocidade de cilindro de coleta de 100 metros por minuto, resultando numa taxa de tração de 77. As fibras foram então testadas para propriedades mecânicas a uma taxa de tração de 50 milímetros por minuto. As fibras foram então estiradas a frio a 23 °C em uma estrutura elástica MTS Synergie a uma taxa de 50 mm/min. As fibras foram estiradas em

forças pré-definidas de 50%, 100%, 150%, 200% e 250%. Após o estiramento, a razão de expansão, volume de espaço vazio e densidade foram calculados para diversas taxas de força conforme mostrado nas tabelas abaixo.

Comprimento inicial (mm)	Diâmetro inicial (mm)	Volume inicial (mm <sup>3</sup> )	% de força	Comprimento após alongamento (mm)	Diâmetro após alongamento (mm)	Volume após alongamento (mm <sup>3</sup> )
50	0,057	0,1276	50,0	75	0,0575	0,1948
50	0,0601	0,1418	100,0	100	0,0609	0,2913
50	0,067	0,1763	150,0	125	0,0653	0,4186
50	0,0601	0,1418	200,0	150	0,058	0,3963
50	0,0601	0,1418	200,0	150	0,0363	0,1552
50	0,059	0,1367	250,0	175	0,0385	0,2037

% de força	Coefficiente de Poisson	Razão de expansão	Volume de espaço vazio (%)	Densidade Inicial (g/cc)	Densidade de espaço vazio (g/cc)	Observação
50	-0,018	1,53	34,5	1,2	0,79	1 afunilamento pequeno ~ 1 mm de comprimento
100	-0,013	2,05	51,3	1,2	0,58	2 afunilamentos pequenos de aproximadamente 5 mm de comprimento
150	0,017	2,37	57,9	1,2	0,51	Sem afunilamento visível - fibra aparenta uniformidade
200	0,017	2,79	64,2	1,2	0,43	Diâmetro médio observado aferido de regiões com e sem

						afunilamento
200	0,198	1,09	8,6	1,2	1,10	Diâmetro aferido apenas da região com afunilamento
250	0,139	1,49	32,9	1,2	0,81	Totalmente afunilado

## EXEMPLO 12

[111] As fibras foram formadas conforme tal como descrito no Exemplo 10, com exceção de que a mistura continha 83,7% em peso de ácido polilático (PLA 6201D, Natureworks®), 9,3% em peso Vistamaxx™ 2120, 1,4% em peso de Lotader® AX8900, 3,7% em peso PLURIOL® WI 285 e 1,9% em peso de surfactante hidrofílico (Masil SF-19). O PLURIOL® WI285 e o Masil SF-19 foram pré-misturados em uma razão de 2:1 (WI-285:SF-19) e adicionados através de bomba de injeção na zona de barril #2. As fibras foram coletadas a 240 °C, 0,40 ghm e sob queda livre.

## EXEMPLO 13

[112] As fibras foram formadas como descrito no Exemplo 12, com a exceção de que foram coletadas a uma velocidade de cilindro de coleta de 100 metros por minuto, resultando numa taxa de tração de 77. As fibras foram então testadas para propriedades mecânicas a uma taxa de tração de 50 milímetros por minuto. As fibras foram então estiradas a frio a 23 °C em uma estrutura elástica MTS Synergie a uma taxa de 50 mm/min. As fibras foram estiradas numa força pré-definida de 100%. Após o estiramento, a razão de expansão, volume de espaço vazio e densidade foram calculados conforme mostrado nas tabelas abaixo.

Exemplo	Comprimento inicial (mm)	Diâmetro inicial (mm)	Volume inicial (mm <sup>3</sup> )	% de força	Comprimento após alongamento (mm)	Diâmetro após alongamento (mm)	Volume após alongamento (mm <sup>3</sup> )
14	50	0,0626	0,1539	100,0	100	0,0493	0,1909

Exemplo	Coeficiente de Poisson	Razão de expansão	Volume de espaço vazio (%)	Densidade inicial (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade de espaço vazio (g/cm <sup>3</sup> )	Observação
14	0,2125	1,24	19,4	1,2	0,97	Produção de afunilamento localizada

## EXEMPLO 14

[113] As fibras do Exemplo 12 foram estiradas em um quadro MTS Synergie Tensile, a uma velocidade de 50 milímetros por minuto a 250% de deformação. Isto abriu a estrutura de espaços vazios e tornou a fibra branca. Uma amostra de uma polegada foi então cortada da área branca tensionada da fibra. A nova fibra foi então testada conforme descrito acima. A densidade foi estimada como sendo de 0,75 gramas por centímetro cúbico e a taxa de tração para o teste elástico foi de 305 mm/min.

## EXEMPLO 15

[114] As fibras do Exemplo 11 foram aquecidas em um forno 50°C por 30 minutos para recozer a fibra.

## EXEMPLO 16

[115] As fibras do Exemplo 11 foram aquecidas em um forno a 90°C por 5 minutos para recozer a fibra e induzir cristalização.

[116] As fibras de Exemplos 10-16 foram então testadas para propriedades mecânicas a uma taxa de tração de 50 milímetros por minuto. Os resultados são apresentados na tabela abaixo.

Exemplo	Diâmetro (µm)	Carga de pico (gr)	Tensão de pico (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Energia de ruptura (J/cm <sup>3</sup> )	Tenacidade (g/g)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
Fibras PLA de controle	207,8	217,06	62,8	3,8	0,8	0,57	1,25
10	184,6	126,65	47,3	484,5	154,0	0,44	1,20
11	62,2	22,57	73,1	464,1	205,1	0,69	1,20



12	128,5	70,32	53,2	635,3	216,0	0,50	1,20
13	59,1	16,17	57,8	495,8	184,4	0,55	1,20
14	108,5	92,95	101,3	110,8	71,2	1,49	~0,75
15	67,5	24,48	66,9	467,7	195,2	0,63	1,20
16	62,6	19,55	62,2	351,0	154,4	0,59	1,20

[117] Embora a invenção tenha sido descrita em detalhes em relação às suas modalidades específicas, será contemplado que os versados na técnica, após obter uma compreensão do exposto anteriormente, poderão facilmente conceber alterações, variações e equivalentes dessas modalidades. Nesse sentido, o escopo da presente invenção deve ser avaliado como aquele das reivindicações anexas e quaisquer equivalentes a estas.

## REIVINDICAÇÕES

1. Material polimérico para uso em isolamento térmico, **caracterizado** pelo fato de que o material polimérico é formado a partir de uma composição termoplástica que contém uma fase contínua que inclui um polímero matricial, e em que, adicionalmente, são dispersados um aditivo de nanoinclusão polimérico e um aditivo de microinclusão polimérico dentro da fase contínua na forma de domínios discretos, em que uma rede porosa é definida no material que inclui uma pluralidade de nanoporos com dimensão de corte transversal média de 800 nanômetros ou menos, sendo que o material polimérico exibe condutividade térmica de 0,20 watts por metro-kelvin ou menos,

em que os domínios em microescala têm dimensão de corte transversal média de 0,5 a 250 micrômetros e os domínios em nanoescala têm dimensão de corte transversal de 1 nanômetro a 500 nanômetros,

em que o aditivo de microinclusão constitui de 0,1% em peso a 30% em peso da composição, e

em que o aditivo de nanoinclusão constitui de 0,01% em peso a 15% em peso da composição.

2. Material polimérico, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o material polimérico exibe uma condutividade térmica de 0,02 a 0,10 watts por metro-kelvin e/ou o material polimérico exibe admitância térmica de 1.000 watts por metro-kelvin quadrado ou menos.

3. Material polimérico, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de que os nanoporos têm dimensão de corte transversal de 5 a 400 nanômetros e/ou em que os nanoporos constituem 20% em volume ou mais do volume de poro total do material polimérico.

4. Material polimérico, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que o volume de poro total do material polimérico é de 15% a 80% por centímetro cúbico e/ou em que a composição termoplástica tem uma densidade de 1,2 gramas por centímetro cúbico ou menos.

5. Material polimérico, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que a fase contínua constitui de 60% em

peso até 99% em peso da composição termoplástica e/ou em que o aditivo de microinclusão constitui de 1% em peso a 30% em peso da composição, com base no peso da fase contínua, e/ou em que o aditivo de nanoinclusão constitui de 0,05% em peso a 20% em peso da composição, com base no peso da fase contínua.

6. Material polimérico, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que o polímero matricial inclui um poliéster ou poliolefina e/ou em que o polímero matricial tem uma temperatura de transição vítrea de 0°C ou mais, tal como o ácido polilático.

7. Material polimérico, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que o aditivo de microinclusão é uma poliolefina, tal como um homopolímero de propileno, um copolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina, um copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina ou uma combinação destes.

8. Material polimérico, de acordo com qualquer uma das reivindicações, **caracterizado** pelo fato de que a razão do parâmetro de solubilidade do polímero matricial para o parâmetro de solubilidade do aditivo de microinclusão é de 0,5 a 1,5, a razão da taxa de fluxo em fusão do polímero matricial para a taxa de fluxo em fusão do aditivo de microinclusão é de 0,2 a 8, e/ou a razão do módulo de elasticidade de Young do polímero matricial para o módulo de elasticidade Young do aditivo de microinclusão é de 1 a 250.

9. Material polimérico, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que o aditivo de nanoinclusão é uma poliolefina funcionalizada, tal como um poliepóxi; ou em que o aditivo de nanoinclusão é uma nanocarga.

10. Material polimérico, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que a composição termoplástica compreende adicionalmente um modificador interfase, tal como silicone, copolímero de silicone-poliéter, poliéster alifático, poliéster aromático, alquilenoglicol, alcãno diol, óxido de amina, éster de ácido graxo ou uma combinação destes, preferencialmente em uma quantidade de 0,1% em peso a 20% em peso

da composição, com base no peso da fase contínua.

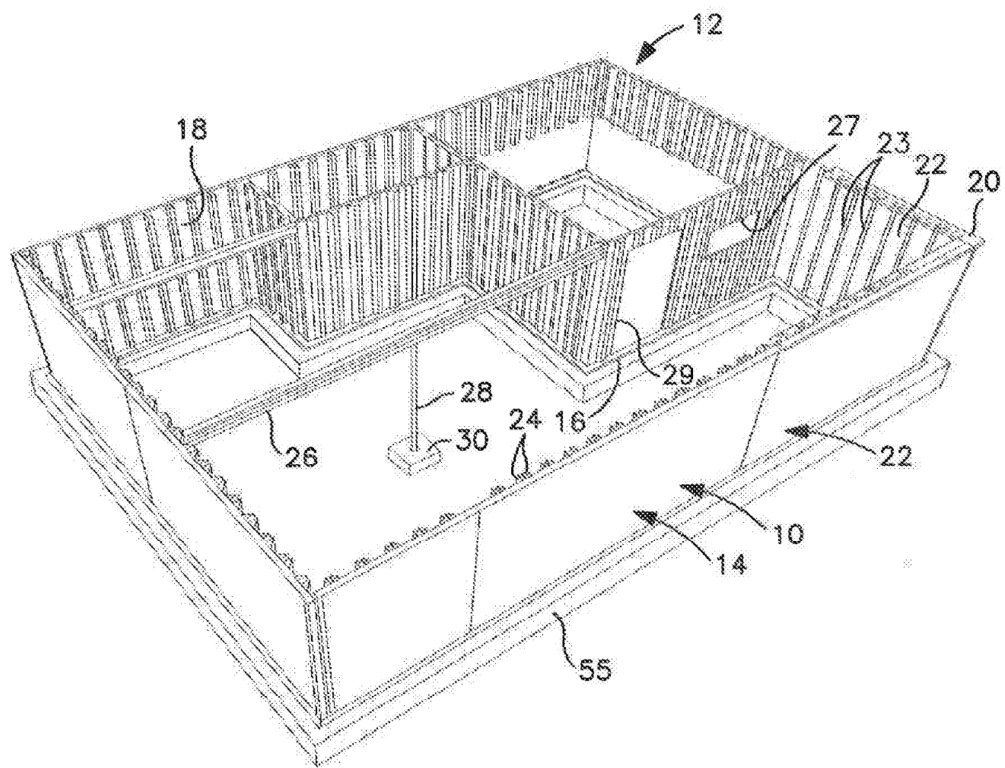
11. Material polimérico, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que o material polimérico é geralmente livre de agentes gasoso de sopro.

12. Material polimérico, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que a rede porosa inclui adicionalmente microporos, em que os microporos têm dimensão de corte transversal média de 0,5 a 30 micrômetros; e ou em que os microporos têm uma razão de aspecto de 1 a 30.

13. Isolamento térmico, **caracterizado** pelo fato de que compreende o material polimérico como definido em qualquer uma das reivindicações anteriores.

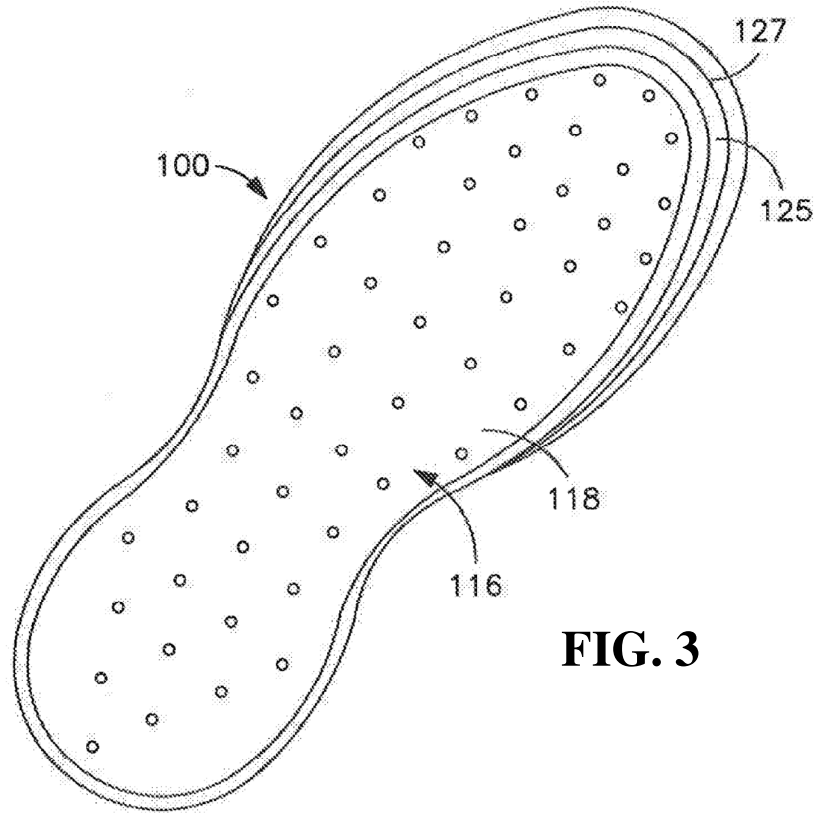
14. Artigo **caracterizado** pelo fato de compreender o isolamento térmico como definido na reivindicação 13, em que o artigo é selecionado do grupo que consiste em um painel de construção ou seção, um componente automotivo; uma peça de vestimenta, um artigo de mobília, ou um artigo de roupa de cama.

15. Método para formar o material polimérico como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 12, o método **caracterizado** pelo fato de que compreende a extração, em uma taxa de extração de 1,1 a 3,5, da composição termoplástica a uma temperatura que seja inferior à temperatura de transição vítrea do polímero matricial para criar a rede porosa, preferencialmente a uma temperatura de pelo menos 10°C inferior à temperatura de transição vítrea do polímero matricial.

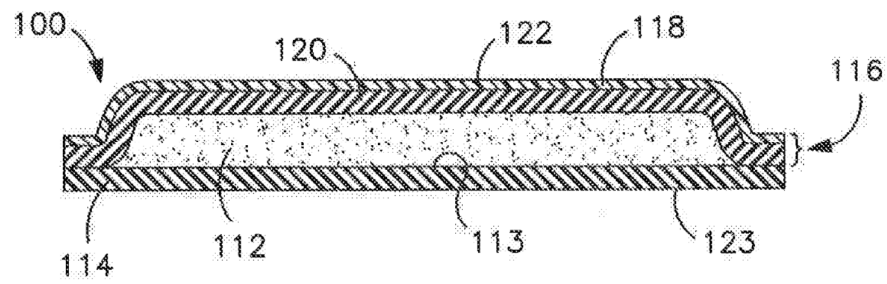


**FIG. 1**

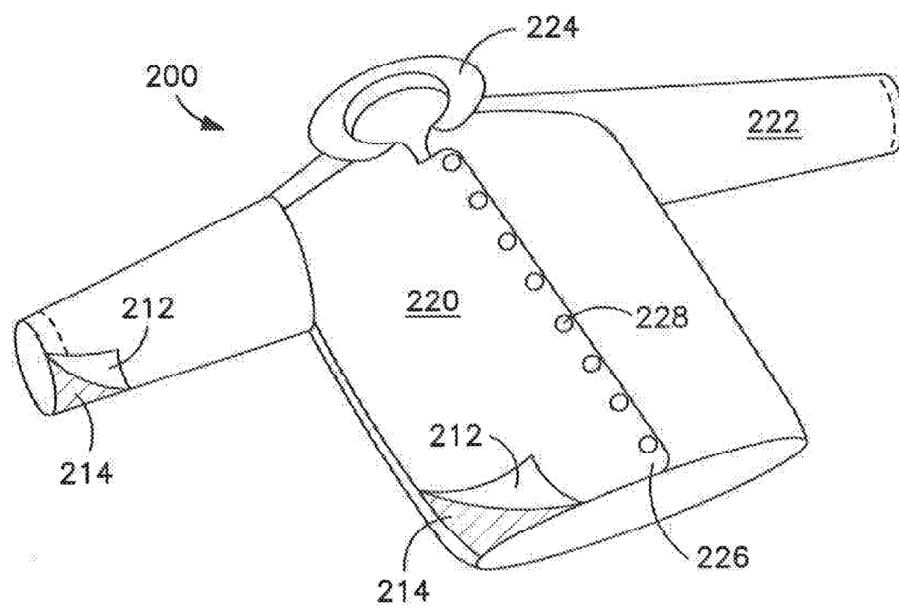




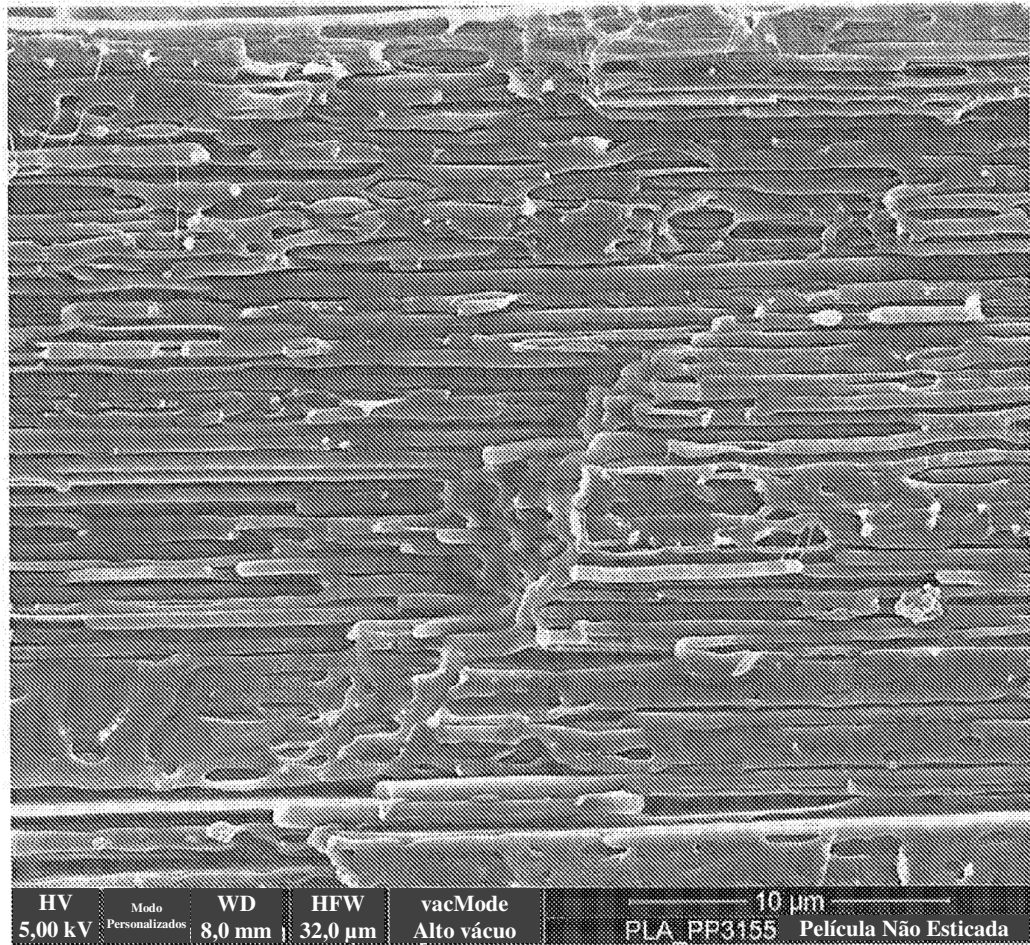
**FIG. 3**

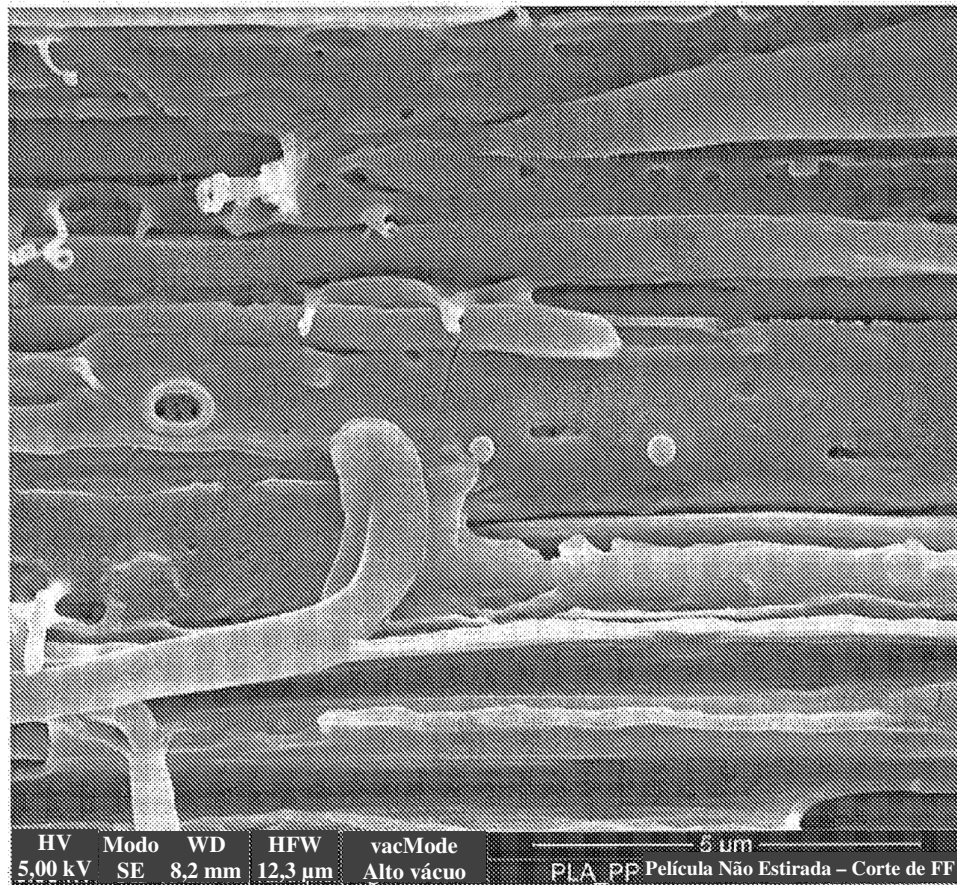


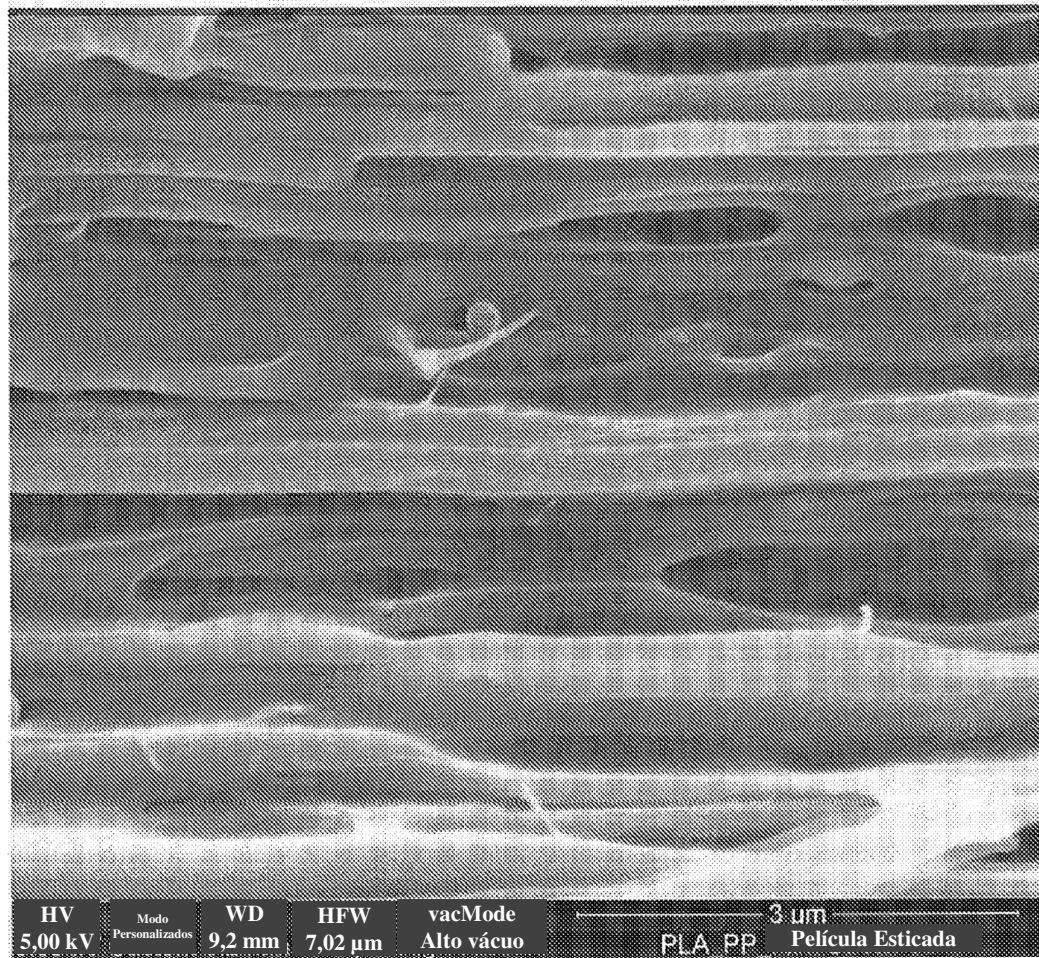
**FIG. 4**

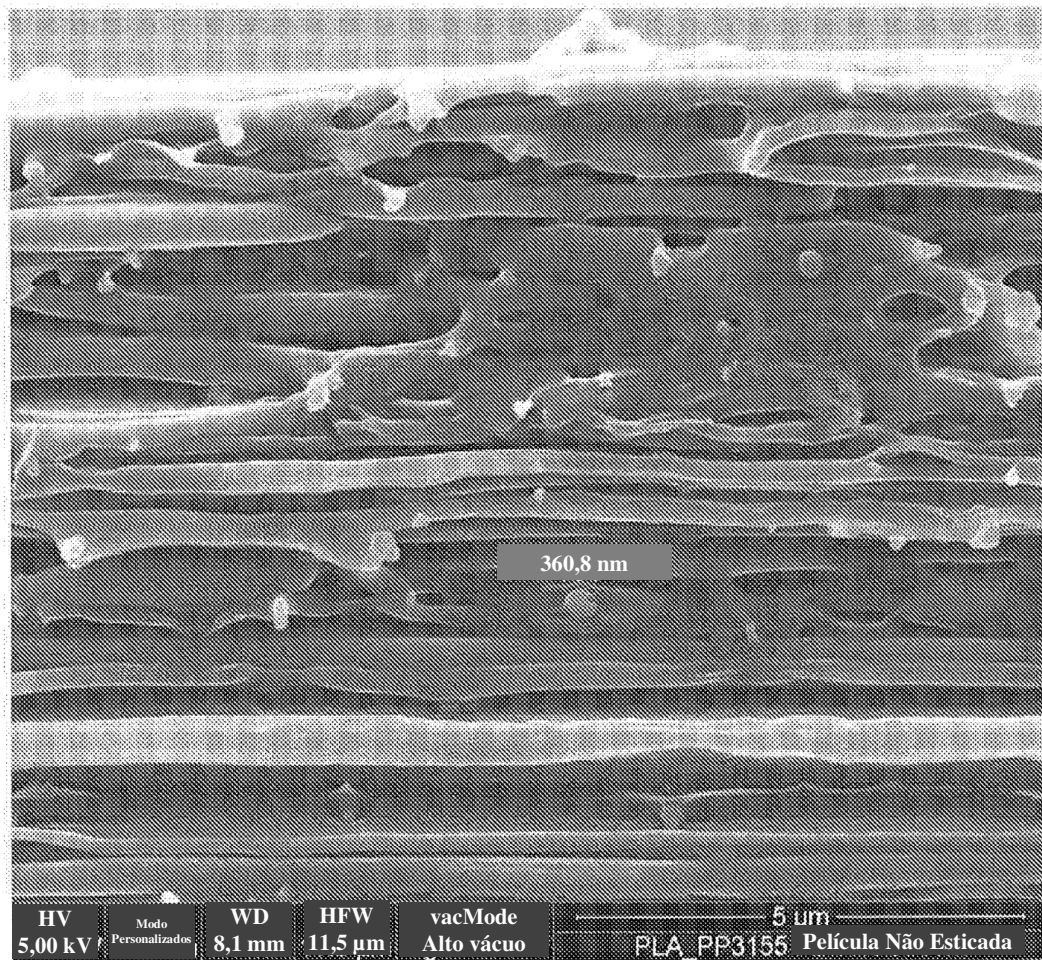
**FIG. 5**



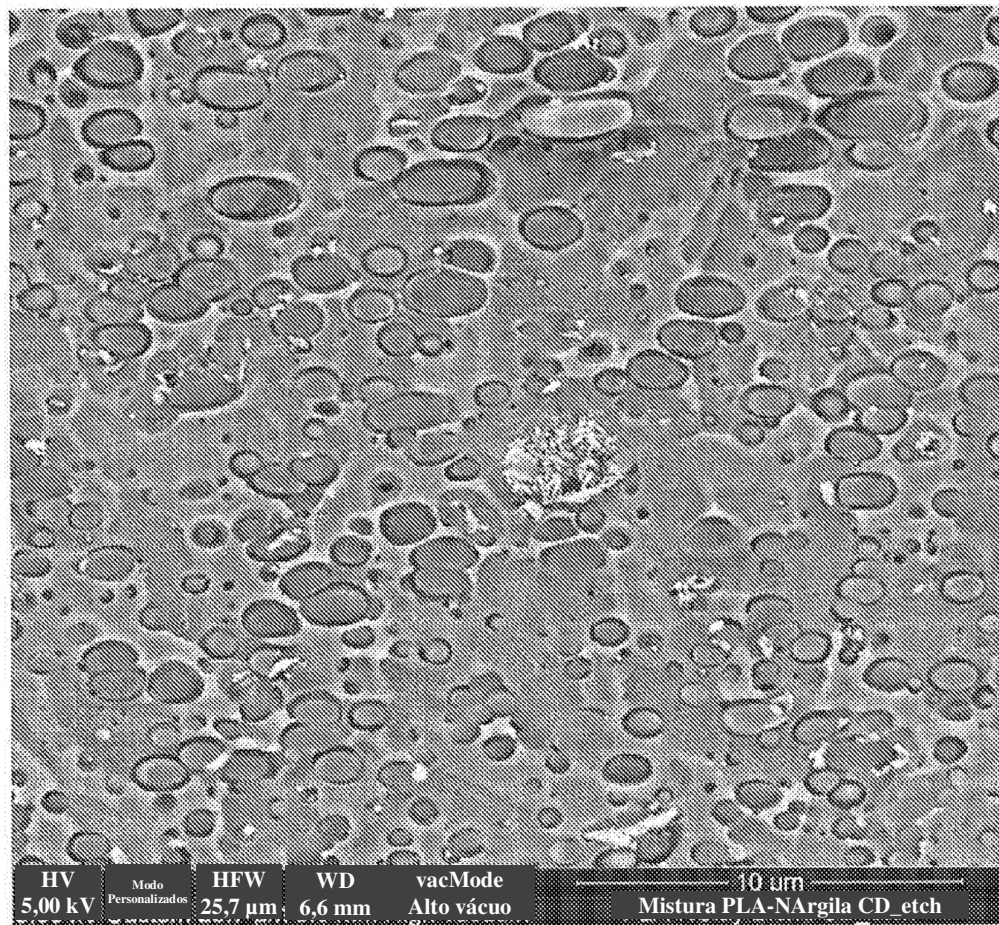
**FIG. 6**

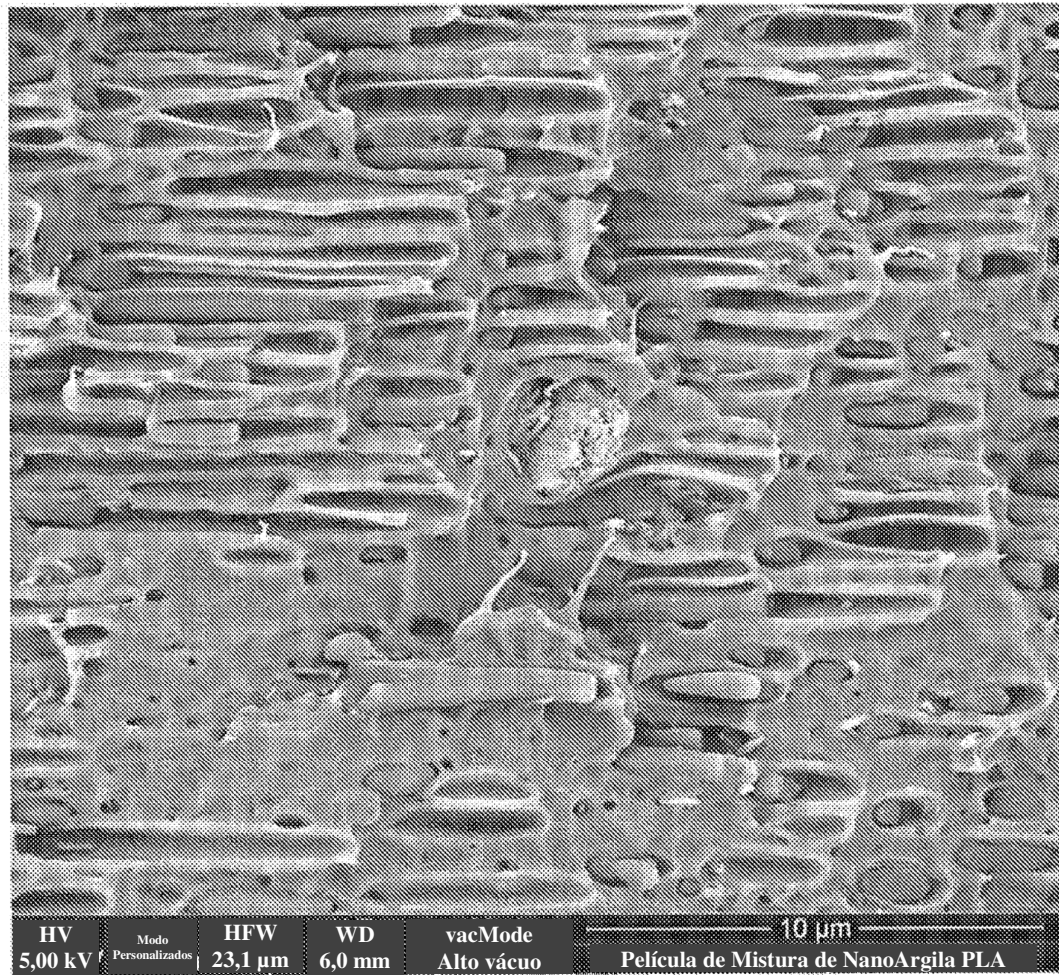
**FIG. 7**

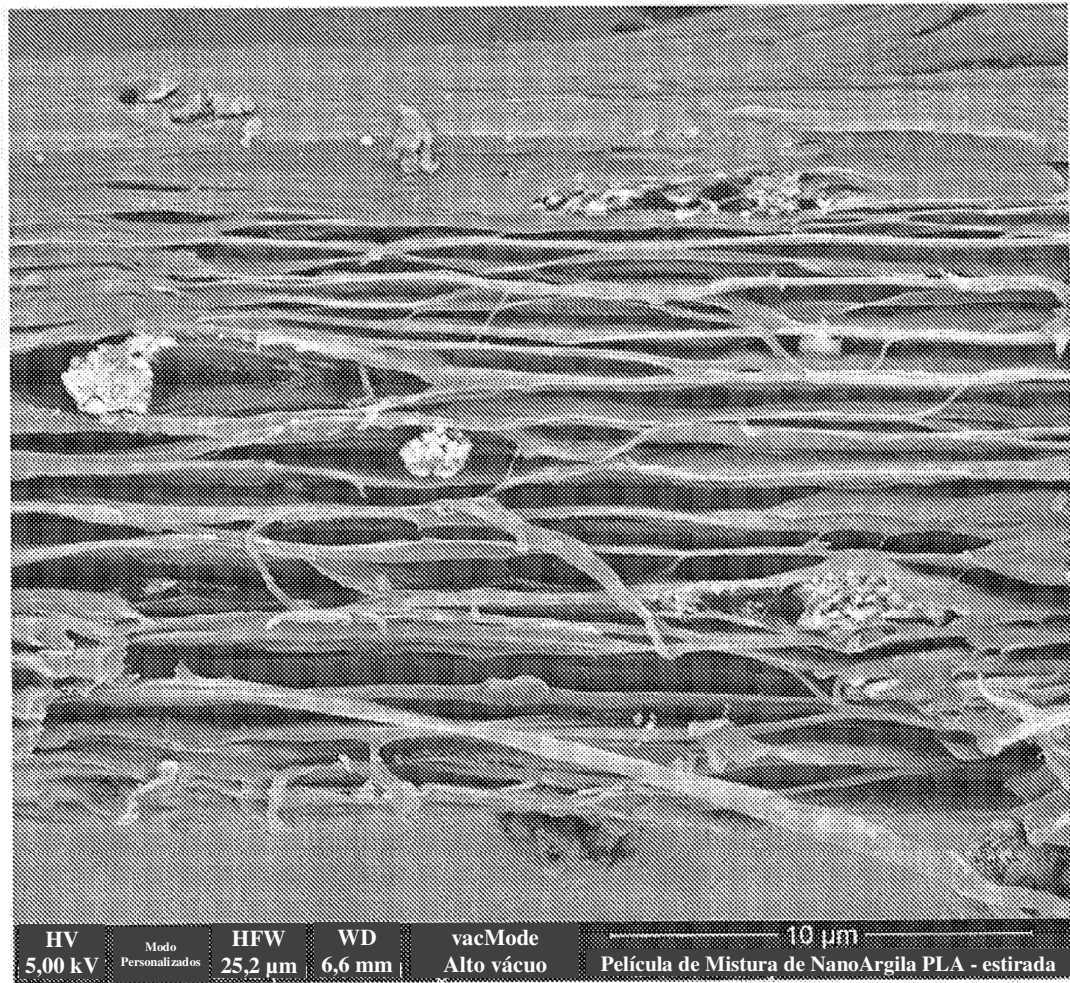
**FIG. 8**

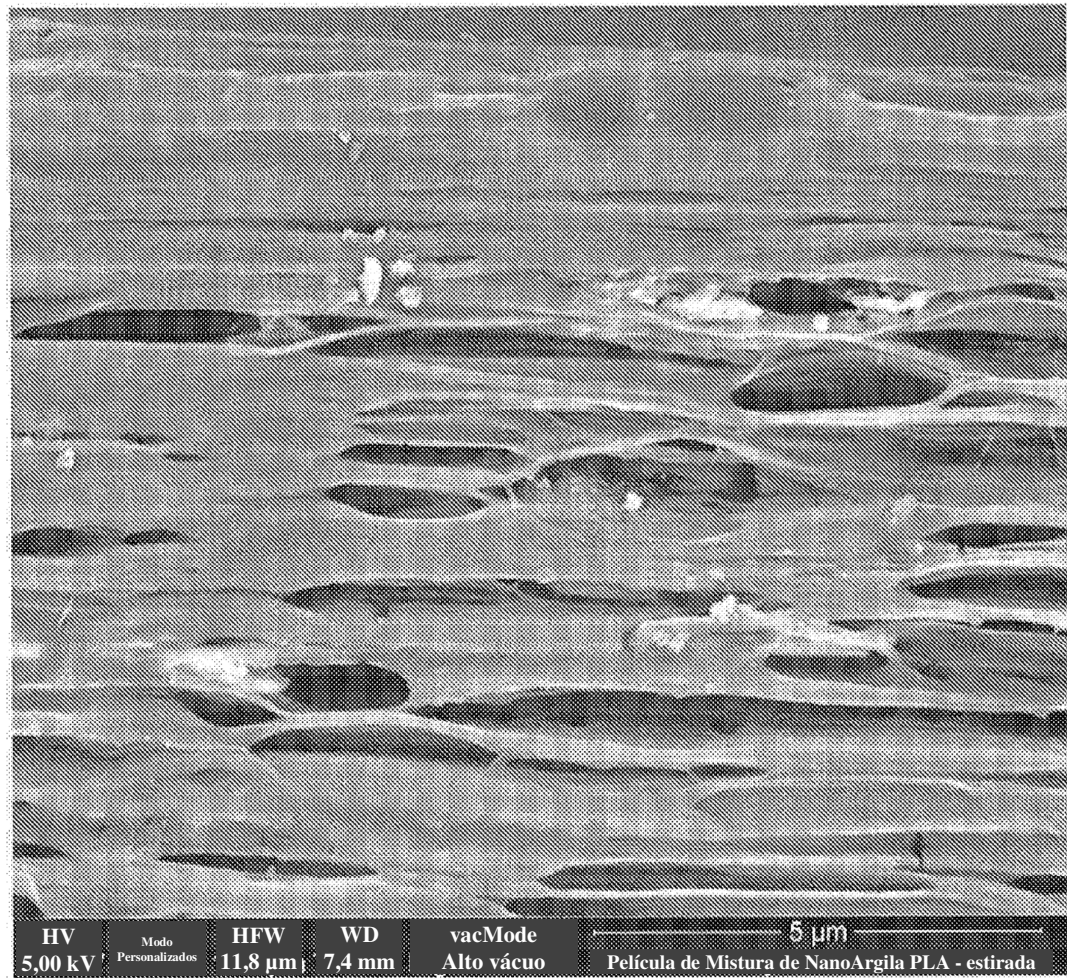
**FIG. 9**



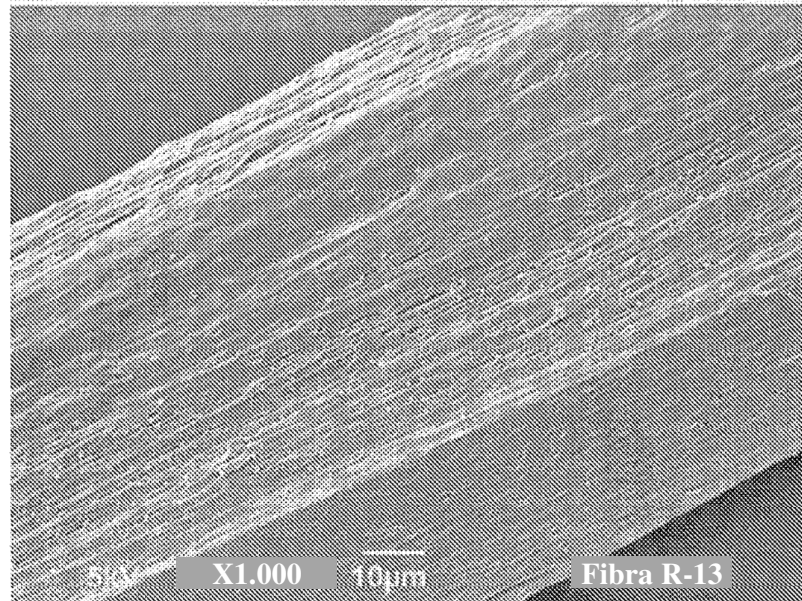
**FIG. 10**

**FIG. 11**

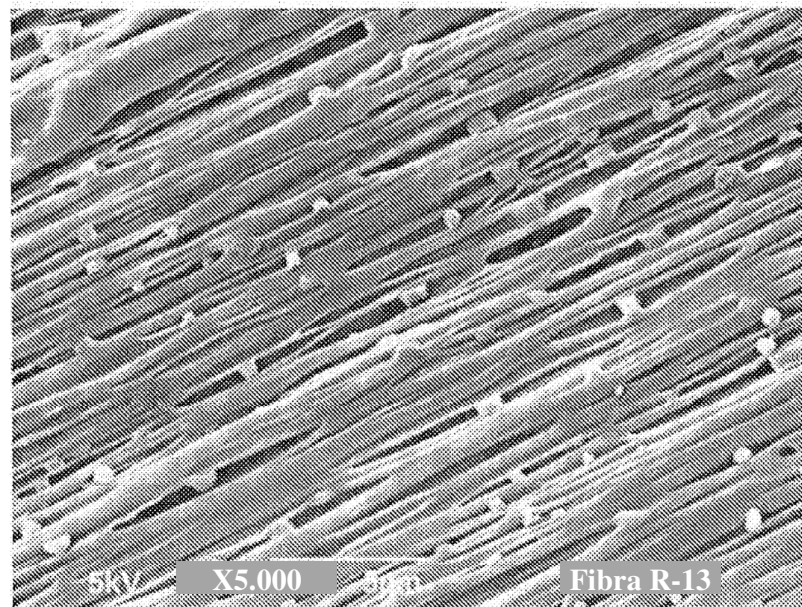
**FIG. 12**

**FIG. 13**

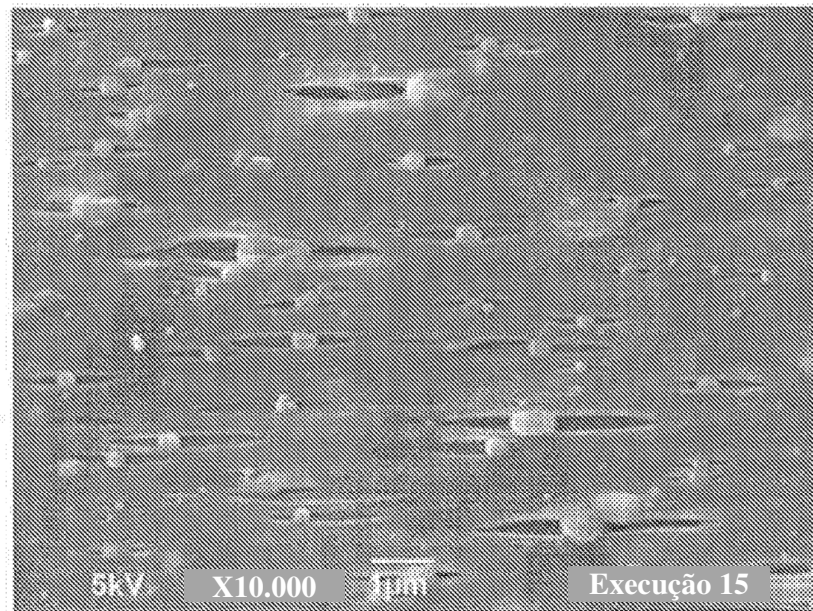




**FIG. 14**



**FIG. 15**



**FIG. 16**