



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

(11) PI 0807263-9 B1



(22) Data do Depósito: 11/02/2008

(45) Data de Concessão: 24/09/2019

(54) Título: ESTRUTURA COMPÓSITA

(51) Int.Cl.: C11D 17/04; A61K 8/02; A61K 8/81; A61K 8/87; A61Q 19/10.

(52) CPC: C11D 17/049; A61K 8/0208; A61K 8/8111; A61K 8/87; A61Q 19/10; (...).

(30) Prioridade Unionista: 12/02/2007 US 60/900,968.

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

(72) Inventor(es): LUTHER STOCKTON; SUSAN MARIE MACHELSKI; DEIDRE ANN STRAND; HAROLD CHRISTIAN FOWLER; YOUNG-SAM KIM; GERT JOHANNES CLAASEN; FRIEDERIKE STOLLMAIER; VERENA M. T. THIEDE; XIAODONG ZHANG; KARIN KATZER.

(86) Pedido PCT: PCT US2008053547 de 11/02/2008

(87) Publicação PCT: WO 2008/100842 de 21/08/2008

(85) Data do Início da Fase Nacional: 12/08/2009

(57) Resumo: ESTRUTURA COMPÓSITA, PANO DE LIMPEZA SECO, PANO DE LIMPEZA ÚMIDO E MÉTODO PARA FORMAR UMA ESTRUTURA COMPÓSITA Uma estrutura compósita incluindo um substrato e um fluido em contato com o substrato, sendo que o substrato compreende um não-tecido, uma espuma, ou combinação dos mesmos e se distingue por ter um peso-base de 15 a 500 g/m².

"ESTRUTURA COMPÓSITA"

Campo da invenção

[001] De modo geral, as incorporações aqui divulgadas referem-se a estruturas compósitas poliméricas. Em algumas incorporações, a estrutura compósita pode incluir um substrato tendo uma combinação desejada de propriedades de desempenho incluindo elevada maciez e elevada firmeza, resiliência e volume. Mais especificamente, as incorporações aqui divulgadas referem-se a estruturas compósitas poliméricas que podem ter uma camada de espuma de células abertas, uma camada-substrato, e opcionalmente pelo menos um tensoativo de limpeza, agente ativo, ou carga de aumento.

Histórico

[002] Panos de limpeza secos e úmidos, ou pré-umedecidos são produtos de consumo bem conhecidos obteníveis em muitas formas. Panos de limpeza secos podem incluir um substrato, com ou sem aditivos, tais como substâncias antibacterianas ou agentes de limpeza que podem ser liberados em contato com a pele, óleo ou água. Panos de limpeza úmidos incluem um substrato, tal como teia de não-tecido, que pode ser pré-umedecida com uma solução baseada em tensoativo suave, e pode incluir loções, agentes de limpeza, ou outros aditivos. Tais panos de limpeza secos e úmidos têm sido usados como panos de limpeza de bebês, panos de limpeza das mãos, panos de limpeza doméstica, panos de limpeza industrial, panos de limpeza facial e do corpo, e similares. Tipicamente, provêm-se os panos de limpeza como folhas empilhadas e dobradas ou como rolos perfurados, onde as folhas são usadas uma de cada vez.

[003] Inicialmente, produtos de panos de limpeza úmidos eram confeccionados com materiais não-tecidos tradicionais

baseados em tecnologia de manufatura de papel (produtos baseados em polpa). Estes produtos foram bem aceitos mas deficientes em maciez do material de pano. A introdução de tecnologia de não-tecido spunlace ofereceu produtos que, comparados aos tradicionais produtos baseados em papel, eram superiores em termos de maciez. Isto se deve principalmente (I) ao uso de fibras macias longas (muito freqüentemente raion e poli(tereftalato de etileno)/polipropileno ou uma mistura destas fibras no processo spunlace e (II) ao fato de que durante o processo spunlace não se adiciona nenhum aglomerante no pano.

[004] Outros panos de limpeza úmidos convencionais incluem uma camada única de um material substancialmente homogêneo. Por exemplo, panos de limpeza úmidos convencionais incluem uma teia airlaid de fibras que estão uniformemente misturadas ou distribuídas por toda a teia. Os panos de limpeza podem incluir fibras, tais como poliéster, polietileno, e polipropileno, e fibras sintéticas ou naturais, tais como fibras celulósicas. Outros panos de limpeza úmidos convencionais incluem uma teia co-formada de polipropileno e fibras celulósicas uniformemente misturadas por toda a teia.

[005] Entretanto, outras formas de um pano de limpeza úmido ou produto do tipo pano de limpeza incluem um produto de pano de limpeza tendo uma folha-base em camadas de não-tecido. A folha-base em camadas pode incluir pelo menos duas camadas posicionadas face-a-face onde uma camada inclui fibras de polietileno e a outra inclui fibras de polipropileno. Em formas alternativas, as camadas podem incluir materiais semelhantes, mas em diferentes quantidades.

Uma camada pode estar configurada para prover propriedades físicas diferentes, tal como maciez, ao produto de pano de limpeza enquanto que a outra camada pode estar configurada para prover outras propriedades, tal como resistência, ao produto de pano de limpeza. WO 1998/003713, correspondendo à patente U.S. nº 6.028.018 divulga um exemplo de um pano de limpeza úmido tendo uma folha-base em multicamadas.

[006] Uma recente inovação para melhorar propriedades de firmeza, resiliência e volume de panos de limpeza inclui a formação controlada de vazios na direção de máquina dentro de um não-tecido spunlace. A formação de vazios pode ser introduzida em um não-tecido spunlace colocando tubos paralelos estacionários entre duas camadas contínuas de fibras cardadas. Os tubos podem prolongar-se numa máquina de produção de não-tecido spunlace, onde as camadas de fibra superior e inferior são enredadas juntas num padrão repetido em torno dos tubos e os tubos são removidos do não-tecido spunlace para formar os espaços vazios. Os vazios podem aumentar as propriedades de firmeza, resiliência e volume e a sensação do não-tecido e podem ser preenchidos com um aditivo líquido ou em pó através dos tubos.

[007] Mesmo com inovações recentes, não foi completamente otimizado o balanço de propriedades físicas, tais como maciez, firmeza, resiliência, volume, resistência à felpa, flexibilidade, resistência, integridade, e sensação como pano, de panos de limpeza úmidos. Por exemplo, em panos de limpeza facial é desejável ter um produto macio, muito firme, flexível, resistente às felpas com mais sensação como tecido mantendo, ao mesmo tempo, durabilidade e eficácia de limpeza. Obter o balanço desejado de propriedades é especialmente

desafiador quando os atributos desejáveis podem ser opostos, por exemplo, um produto mais forte reduz tipicamente a flexibilidade do produto. O balanço de propriedades físicas tem sido particularmente difícil para os usuários que desejam maciez melhorada. Por exemplo, determinadas fibras que podem ser usadas em panos de limpeza úmidos são mais rígidos e podem prover resistência e resiliência, mas não são tão macias ou flexíveis como outras fibras. Outras fibras que podem ser usadas em panos de limpeza úmidos são mais macias mas podem não ter resistência à umidade suficiente para suportar as forças exercidas pelo usuário. Além disso, os diferentes tipos de fibras que podem prover as propriedades desejadas, tais como fibras para resistência e fibras para maciez, têm sido difícil de combinar numa camada homogênea devido às incompatibilidades entre elas.

[008] Consequentemente, há necessidade de panos úmidos com maciez e flexibilidade melhoradas mantendo, simultaneamente, resistência, integridade, resiliência, resistência à felpa, e outras propriedades dos panos de limpeza.

Sumário da invenção

[009] Num aspecto, incorporações aqui divulgadas referem-se a uma estrutura compósita incluindo um substrato, e um fluido em contato com o substrato, sendo que o substrato compreende um não-tecido, uma espuma, ou combinações dos mesmos e se distingue por ter um peso-base de 15 a 500 g/m². Noutros aspectos, incorporações aqui divulgadas referem-se a uma estrutura compósita incluindo pelo menos uma camada-substrato, e pelo menos uma camada compreendendo uma espuma de células abertas disposta sobre a camada-substrato, sendo

que o substrato compreende um não-tecido, uma espuma, ou combinações dos mesmos e se distingue por ter um peso-base de 15 a 500 g/m².

[010] Noutros aspectos, incorporações aqui divulgadas referem-se a método para formar uma estrutura compósita compreendendo pelo menos uma camada-substrato e pelo menos uma camada compreendendo uma espuma de células abertas. O método pode incluir aplicar uma espuma não-curada num substrato, sendo que a espuma não-curada compreende água e um polímero termoplástico, e remover pelo menos uma porção da água da espuma não-curada para formar uma espuma. O substrato compreende um não-tecido tendo um peso-base de 25 a 150 g/m².

[011] Outros aspectos e vantagens da invenção tornar-se-ão óbvios a partir da descrição seguinte e das reivindicações anexas.

Breve descrição dos desenhos

[012] A Figura 1 ilustra a formação de espuma a partir de espuma não-curada de acordo com incorporações aqui divulgadas;

[013] A Figura 2 ilustra esquematicamente um aparelho de extrusão que pode ser usado em incorporações aqui divulgadas;

[014] A Figura 3 é uma micrografia de uma seção transversal de uma incorporação das estruturas compósitas aqui divulgadas;

[015] A Figura 4 é uma representação gráfica de resultados de teste de rigidez flexiva para incorporações das estruturas compósitas aqui divulgadas quando comparadas com amostras comparativas obteníveis comercialmente;

[016] A Figura 5 é uma representação gráfica de resultados de teste de resistência à felpa para incorporações

das estruturas compósitas aqui divulgadas quando comparadas com amostras comparativas obteníveis comercialmente;

[017] A Figura 6 é uma representação gráfica dos resultados de medições de qualidades têxteis normalizadas por peso-base de amostra para incorporações das estruturas compósitas aqui divulgadas quando comparadas com amostras comparativas obteníveis comercialmente;

[018] A Figura 7 é uma representação gráfica dos resultados de medições de qualidades têxteis normalizadas por volume de amostra para incorporações das estruturas compósitas aqui divulgadas quando comparadas com amostras comparativas obteníveis comercialmente;

[019] A Figura 8 é uma representação gráfica dos resultados de medições pelo sistema de avaliação de Kawabata de resiliência compressiva para incorporações das estruturas compósitas aqui divulgadas quando comparadas com amostras comparativas obteníveis comercialmente;

[020] As Figuras 9 a 11 são representações gráficas dos resultados de teste de resistência à ruptura para incorporações das estruturas compósitas aqui divulgadas quando comparadas com amostras comparativas obteníveis comercialmente;

[021] A Figura 12 é uma representação gráfica dos resultados de medições pelo sistema de avaliação de Kawabata de rugosidade geométrica para incorporações das estruturas compósitas aqui divulgadas quando comparadas com amostras comparativas obteníveis comercialmente; e

[022] A Figura 13 é uma representação gráfica dos resultados de medições pelo sistema de avaliação de Kawabata de coeficiente de atrito para incorporações das estruturas

compósitas aqui divulgadas quando comparadas com amostras comparativas obteníveis comercialmente.

Descrição detalhada

[023] Num aspecto, incorporações aqui divulgadas referem-se a estruturas compósitas tendo um balanço de maciez, peso, e outras propriedades que podem incluir rigidez flexiva, coeficiente de atrito, resistência à felpa, integridade, volume, e outras. A estrutura compósita pode incluir um substrato de não-tecido, um substrato de espuma, ou combinações dos mesmos. Em algumas incorporações, o substrato pode ser revestido, impregnado, ou misturado com um fluido, tal como uma solução baseada em tensoativo brando, ou um sólido, tal como uma carga.

[024] Em outros aspectos, incorporações aqui divulgadas referem-se a estruturas compósitas tendo um balanço de propriedades, sendo que a estrutura compósita pode incluir pelo menos uma camada-substrato e pelo menos uma camada de espuma de células abertas. O substrato pode incluir, não-tecidos, panos, e similares. A incorporação de espumas de células abertas com um substrato (por exemplo, não-tecidos, panos, etc.) em panos de limpeza e outros artigos pode conferir maciez, integridade, resiliência, e volume ao artigo. Integridade e volume adicionais podem ser atingidos melhorando e/ou mantendo, ao mesmo tempo, sensação superficial pré-existente do substrato sozinho. A incorporação de espuma de células abertas também pode aumentar o volume de espaços vazios disponíveis e/ou área superficial para a inclusão e liberação de agentes ativos quando comparado com a camada de pano ou não-tecido, sozinha.

[025] Em outros aspectos, incorporações aqui divulgadas

referem-se a uma estrutura compósita incluindo uma camada de espuma de células abertas, uma camada-substrato, e opcionalmente pelo menos um tensoativo de limpeza, agente ativo, ou carga de aumento. Incorporações da estrutura compósita podem exibir uma combinação desejada de propriedades de desempenho, incluindo elevada maciez e elevadas propriedades de firmeza, resiliência e volume e/ou excelente resistência à abrasão superficial. A estrutura compósita de elevada maciez e elevadas propriedades de firmeza, resiliência e volume pode ser útil em aplicações descartáveis e semidescartáveis relacionadas aos mercados de cuidado pessoal, médico, transporte, e doméstico. A estrutura compósita também pode ser capaz de liberar agentes ativos úmidos ou agentes ativos secos requerendo umedecimento para aplicações de limpeza, polimento, ou médicas.

[026] As estruturas compósitas aqui divulgadas podem ser usadas em panos de limpeza contato com a pele, e podem incluir agentes ativos úmidos e/ou secos. As estruturas compósitas aqui divulgadas também podem ser usadas em outras aplicações incluindo panos de limpeza infantil, panos de limpeza para as mãos, limpadores de superfície dura de uso doméstico, e panos de limpeza industrial.

[027] Maciez melhorada ou uma sensação mais como tecido também são desejáveis para aplicações além dos panos de limpeza de pele. Estas aplicações podem incluir, mas não se limitam a, esponjas aplicadoras, panos de polimento, material de limpeza médica, material de transporte/embalagem para componentes sensíveis, ou almofadas de aplicação de medicamentos tópicos. Adicionalmente estes artigos podem ser usados como um meio de armazenagem temporária de materiais

líquidos em quantidades mensuradas.

[028] Espumas úteis em incorporações das estruturas compósitas aqui divulgadas podem ser formadas a partir de espumas não curadas ou de dispersões formadoras de espumas não curadas. Quando aqui usados, os termos "formação de espuma não curada" ou "fazer espuma não curada" referem-se a um processo onde volumes substanciais de ar, ou de outro gás, são incorporados num líquido onde, em algumas incorporações, pelo menos 80 por cento em volume da composição resultante (material de espuma não curada) consiste do componente gasoso. Em outras incorporações, pelo 85 por cento em volume do material de espuma não curada consiste do componente gasoso; e em outras incorporações ainda, pelo menos 90 por cento em volume. O líquido pode ser uma solução molecular, uma solução micelar, ou uma dispersão num meio aquoso ou orgânico. Em geral o líquido espumado é criado por métodos mecânicos tal como misturação de alto cisalhamento em condições atmosféricas ou opcionalmente injetando gás no sistema com misturação simultânea. Quando aqui usado o termo "espuma não-curada" refere-se a um líquido que foi transformado em espuma tal como acima descrito antes de secagem ou remoção do meio líquido.

[029] Quando aqui usado, o termo "espuma" refere-se a uma estrutura resiliente formada removendo uma porção do meio líquido de uma espuma não-curada, isto é, pode-se remover pelo menos uma porção, uma porção substancial, ou todo o meio líquido. Quando aqui usados, os termos secagem e remoção podem ser usados de modo permutável, e podem incluir remoção térmica e/ou mecânica do meio líquido. Ilustra-se na Figura 1, a formação de uma espuma a partir de uma espuma não-curada

de acordo com incorporações aqui divulgadas. Uma espuma não-curada 5 pode incluir bolsas de vapor 7 dentro da dispersão 8, onde a dispersão 8 inclui partículas poliméricas 10 num meio líquido 9. Quando se remove o meio líquido 9 da espuma não-curada 5 durante processo de secagem ou remoção 11, as partículas poliméricas 10 coalescem e se fundem criando película ou escoras interconectadas em torno das bolhas de vapor aprisionadas 13, dando estabilidade à estrutura resultante 14. A formação de película depende de variáveis incluindo o ponto de fusão de polímeros dentro da espuma não-curada, a taxa de remoção (isto é, taxa de evaporação) do meio líquido, e a composição global da espuma não-curada, entre outros. Por exemplo, quando se remove água de uma espuma não curada formada a partir de uma dispersão aquosa, os polímeros contidos na dispersão podem coalescer, formando uma película, dando estrutura e resiliência à espuma resultante. Em algumas incorporações, pode-se formar uma espuma onde a quantidade de líquido residual varia de 0 a 20 por cento em peso; em outras incorporações, de 0 a 10 por cento em peso; e em outras incorporações ainda, de 0 a 8 por cento em peso.

[030] Como descrito acima, incorporações da presente divulgação podem incluir vários substratos, incluindo não-tecidos, panos, e espumas. Adicionalmente, incorporações aqui divulgadas podem incluir vários aditivos, incluindo agentes ativos úmidos ou secos. Cada um destes componentes e métodos para formar as estruturas compósitas aqui divulgadas está descrito mais detalhadamente abaixo.

Espumas e substratos de espumas

[031] Espumas úteis em incorporações podem incluir

espumas formadas a partir de resinas poliolefínicas, resinas de poliuretano, ou combinações das mesmas. Espumas úteis em outras incorporações podem basear-se em celulose, látex, ou esponjas naturais.

[032] Em algumas incorporações, espumas poliolefínicas e esponjas de poliuretano podem ser produzidas a partir de dispersões aquosas. As dispersões aquosas podem ser transformadas em espumas não-curadas e secadas pelo menos parcialmente para resultar nas espumas desejadas. As dispersões usadas em incorporações da presente divulgação podem incluir água, pelo menos uma resina termoplástica, e um agente estabilizador de dispersão. A resina termoplástica incluída em incorporações das espumas da presente divulgação pode incluir uma resina que não seja rapidamente dispersável sozinha em água. Quando aqui usado, o termo "resina" deve ser usado de modo a incluir polímeros sintéticos ou resinas naturais quimicamente modificadas. Em outras incorporações, a resina termoplástica pode incluir poliolefinas e poliuretanos. Outras dispersões podem incluir componentes precursores que podem formar um poliuretano. As dispersões também podem incluir vários aditivos, incluindo tensoativos formadores de espumas não-curadas. Discute-se mais detalhadamente abaixo cada um destes.

Resina poliolefínica

[033] As resinas poliolefínicas usadas aqui podem incluir polímeros e elastômeros poliolefínicos, e misturas de vários polímeros olefínicos e/ou elastômeros olefínicos. Em algumas incorporações, a resina olefínica é semicristalina. A palavra, "semicristalina", pretende identificar aquelas resinas que possuem pelo menos uma endoterma quando

submetidas à avaliação por calorimetria diferencial de varredura (DSC) padrão. Alguns polímeros semicristalinos exibem uma endoterma de DSC que exibe uma inclinação relativamente suave quando se aumenta a temperatura de varredura depois do máximo de endoterma final. Isto reflete um polímero de faixa de fusão ampla outro que não um polímero tendo o que geralmente se considera um ponto de fusão nítido. Alguns polímeros úteis nas dispersões da divulgação têm um único ponto de fusão enquanto que outros polímeros têm mais que um ponto de fusão.

[034] Em alguns polímeros, um ou mais dos pontos de fusão podem ser nítidos tal que todo ou uma porção do polímero funde numa faixa de temperatura bem estreita, tal como poucos graus Celsius. Em outras incorporações, o polímero pode exibir amplas características de fusão numa faixa de cerca de 20°C. Já em outras incorporações, o polímero pode exibir amplas características de fusão numa faixa de mais que 50°C.

[035] Exemplos das resinas olefínicas que podem ser usadas na presente divulgação incluem homopolímeros e copolímeros (incluindo elastômeros) de uma alfa-olefina tais como etileno, propileno, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, e 1-dodeceno, representados tipicamente por polietileno, polipropileno, poli(1-buteno), poli(3-metil-1-buteno), poli(4-metil-1-penteno), poli(3-metil-1-penteno), copolímero de etileno/propileno, copolímero de etileno/1-buteno, e copolímero de propileno/1-buteno; copolímeros (incluindo elastômeros) de uma alfa-olefina com um dieno conjugado ou não-conjugado, representados tipicamente por copolímero de etileno/butadieno e copolímero de

etileno/etilideno norborneno; e poliolefinas (incluindo elastômeros) tais como copolímeros de duas ou mais alfa-olefinas com um dieno conjugado ou não-conjugado, representados tipicamente por copolímero de etileno/propileno/butadieno, copolímero de etileno/propileno/di-ciclopentadieno, copolímero de etileno/propileno/1,5-hexadieno, e copolímero de etileno/propileno/etilideno norborneno; copolímeros de etileno/composto vinílico tais como copolímero de etileno/acetato de vinila, copolímero de etileno/álcool vinílico, copolímero de etileno/cloreto de vinila, copolímeros de etileno/ácido acrílico ou de etileno/ácido metacrílico, e copolímeros de etileno/(met)acrilato; copolímeros estirênicos (incluindo elastômeros) tais como poliestireno, ABS, copolímero de acrilonitrila/estireno, copolímero de α -metil-estireno/estireno, copolímero de estireno/álcool vinílico, acrilatos de estireno tais como metacrilato de estireno, butil acrilato de estireno, butil metacrilato de estireno, e polímeros de butadienos e estireno reticulados; e copolímeros em blocos de estireno (incluindo elastômeros) tais como copolímero de estireno/butadieno e hidrato do mesmo, e copolímeros em triblocos de estireno/isopreno/estireno; compostos polivinílicos tais como poli(cloreto de vinila), poli(cloreto de vinilideno), copolímero de cloreto de vinila/cloreto de vinilideno, e poli(metacrilato de metila); poliamidas tais como náilon 6, náilon 6,6, e náilon 12; poliésteres termoplásticos tais como poli(tereftalato de etileno) e poli(tereftalato de butileno); policarbonatos, poli(óxido de fenileno), e similares; e resinas vítreas baseadas em hidrocarbonetos, incluindo

polímeros de poli(di-ciclopentadieno) e polímeros relacionados (copolímeros, terpolímeros); mono-olefinas saturadas tais como acetato de vinila, propionato de vinila e butirato de vinila e similares; ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos, incluindo acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de n-butila, acrilato de isobutila, acrilato de dodecila, acrilato de n-octila, acrilato de fenila, metacrilato de metila, metacrilato de etila, e metacrilato de butila e similares; acrilonitrila, metacrilonitrila, acrilamida, misturas das mesma; resinas produzidas por polimerização por metátese com abertura de anel e polimerização por metátese cruzada e similares. Estas resinas podem ser usadas sozinhas ou em combinações de duas ou mais.

[036] Numa incorporação particular, a resina termoplástica pode compreender um interpolímero alfa-olefínico de etileno com um comonômero compreendendo um alceno, tal como 1-octeno. O copolímero de etileno/octeno pode estar presente sozinho ou em combinação com outra resina termoplástica, tal como copolímero de etileno/ácido acrílico. Quando presentes juntos, a razão ponderal entre o copolímero de etileno/octeno e o copolímero de etileno/ácido acrílico pode variar de cerca de 1:10 a cerca de 10:1, tal como de cerca de 3:2 a cerca de 2:3. A resina termoplástica, tal como o copolímero de etileno/octeno, pode ter uma cristalinidade menor que cerca de 50%, tal como menor que cerca de 25%. Em algumas incorporações, a cristalinidade do polímero pode variar de 5 a 35 por cento. Em outras incorporações, a cristalinidade pode variar de 7 a 20 por cento.

[037] Incorporações aqui divulgadas podem incluir também um componente polimérico que pode incluir pelo menos um

interpolímero olefínico em multiblocos. Interpolímeros olefínicos em multiblocos podem incluir aqueles descritos, por exemplo, no pedido provisório de patente U.S. nº 60/818.911, aqui incorporado por referência. O termo "copolímero em multiblocos" ou "interpolímero em multiblocos" refere-se a um polímero compreendendo dois segmentos ou regiões quimicamente distintas (referidos como "blocos") unidos, preferivelmente, de maneira linear, isto é, um polímero compreendendo unidades quimicamente diferentes que se unem extremo-a-extremo com respeito à funcionalidade etilênica polimerizada, em vez de em modo pendente ou enxertado. Em determinadas incorporações, os blocos diferem na quantidade ou tipo de comonômero incorporado nos mesmos, na densidade, na quantidade de cristalinidade, no tamanho de cristalito atribuível a um polímero de tal composição, no tipo ou grau de tacticidade (isotático ou sindiotático), na regio-regularidade ou regio-irregularidade, na quantidade de ramificação incluindo ramificação de cadeia longa ou hiper-ramificação, na homogeneidade, ou qualquer outra propriedade química ou física. Os copolímeros em multiblocos se caracterizam por distribuições únicas de índice de polidispersão (PDI ou M_w/M_n), distribuição de comprimentos de blocos, e/ou distribuição de números de blocos devido ao processo único de produção dos copolímeros. Mais especificamente, quando produzidas num processo contínuo, incorporações dos polímeros podem possuir um PDI variando de cerca de 1,7 a cerca de 8; de cerca de 1,7 a cerca de 3,5 em outras incorporações; de cerca de 1,7 a cerca de 2,5 em outras incorporações; e de cerca de 1,8 a cerca de 2,5 ou de cerca de 1,8 a cerca de 2,1 em ainda outras incorporações.

Quando produzidas num processo de batelada ou semibatelada, incorporações dos polímeros podem possuir um PDI variando de cerca de 1,0 a cerca de 2,9; de cerca de 1,3 a cerca de 2,5 em outras incorporações; de cerca de 1,4 a cerca de 2,0 em outras incorporações; e de cerca de 1,4 a cerca de 1,8 em ainda outras incorporações.

[038] Um exemplo do interpolímero olefínico em multiblocos é um interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina. Outro exemplo de um interpolímero olefínico em multiblocos é um interpolímero em blocos de propileno/ α -olefina. A descrição seguinte concentra-se no interpolímero tendo etileno como o monômero majoritário, mas se aplica de modo semelhante a interpolímeros em multiblocos baseados em propileno com respeito às características poliméricas gerais.

[039] O interpolímero em multiblocos de etileno/ α -olefina pode compreender etileno e um ou mais comonômeros α -olefínicos copolimerizáveis em forma polimerizada, caracterizado por múltiplos blocos ou segmentos (dois ou mais) de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (interpolímero em blocos). Em algumas incorporações, o copolímero é um interpolímero em multiblocos. Em algumas incorporações, o interpolímero em multiblocos pode ser representado pela seguinte fórmula:

$$(AB)_n$$

onde n é pelo menos 1, e em várias incorporações n é um número inteiro maior que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, ou maior; "A" representa um bloco ou segmento duro; e "B" representa um bloco ou segmento mole. Preferivelmente os blocos A e os blocos B se ligam de

maneira linear, não de maneira ramificada ou em estrela. Segmentos "duros" referem-se a blocos de unidades polimerizadas nos quais o etileno está presente numa quantidade maior que 95 por cento em peso em algumas incorporações, e em outras incorporações maior que 98 por cento em peso. Em outras palavras, o conteúdo de comonômero nos segmentos duros é menor que 5 por cento em peso em algumas incorporações, e em outras incorporações menor que 2 por cento em peso do peso total dos segmentos duros. Em algumas incorporações, os segmentos duros compreendem todo ou substancialmente todo etileno. Por outro lado, segmentos "moles" referem-se a blocos de unidades polimerizadas nos quais o conteúdo de comonômero é maior que 5 por cento em peso do peso total dos segmentos moles em algumas incorporações, maior que 8 por cento em peso, maior que 10 por cento em peso, ou maior que 15 por cento em peso em várias outras incorporações. Em algumas incorporações, o conteúdo de comonômero nos segmentos moles pode ser maior que 20 por cento em peso, maior que 25 por cento em peso, maior que 30 por cento em peso, maior que 35 por cento em peso, maior que 40 por cento em peso, maior que 45 por cento em peso, maior que 50 por cento em peso, ou maior que 60 por cento em peso em várias outras incorporações.

[040] Em algumas incorporações, os blocos A e os blocos B se distribuem aleatoriamente ao longo da cadeia polimérica. Em outras palavras, os copolímeros em blocos não têm uma estrutura como:

AAA-AA-BBB-BB

[041] Em outras incorporações, os copolímeros em blocos não têm um terceiro bloco. Em ainda outras incorporações, nem

o bloco A nem o bloco B compreende dois ou mais segmentos (ou sub-blocos), tal como um segmento terminal.

[042] Os interpolímeros em multiblocos podem se caracterizar por um índice médio de blocos, ABI, variando de maior que zero a cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3. O índice médio de blocos, ABI, é a média ponderal do índice de blocos ("BI") para cada uma das frações poliméricas obtida em TREF preparativo de 20°C e 110°C, com um incremento de 5°C:

$$ABI = \sum (w_i BI_i)$$

onde BI_i é o índice de blocos para a i -ésima fração do interpolímero em multiblocos obtida em TREF preparativo, e w_i é a porcentagem em peso da i -ésima fração.

[043] Semelhantemente, a raiz quadrada do segundo momento próximo da média, doravante referido como índice de blocos médio ponderal de segundo momento, pode ser definido como se segue:

$$BI \text{ médio ponderal de } 2^\circ \text{ momento} = \sqrt{\frac{\sum (w_i (BI_i - ABI)^2)}{N}}$$

[044] Para cada fração polimérica, define-se BI através de uma das duas equações seguintes (ambas dando o mesmo valor de BI):

$$BI = \frac{1/T_X - 1/T_{X0}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \quad \text{ou} \quad BI = \frac{\ln P_X - \ln P_{X0}}{\ln P_A - \ln P_{XAB}}$$

onde T_X é a temperatura de eluição de fracionamento analítico por eluição com elevação de temperatura (ATREF) da i -ésima fração (expressa, preferivelmente, em Kelvin), P_X é a fração

molar de etileno da i -ésima fração, que pode ser medida por NMR ou IR tal como descrito abaixo. P_{AB} é a fração molar de etileno do interpolímero de etileno/ α -olefina inteiro (antes do fracionamento), que também se mede por NMR ou IR. Os valores T_A e P_A são, respectivamente, a temperatura de eluição ATREF e a fração molar de etileno para "segmentos duros" puros (que se referem aos segmentos cristalinos do interpolímero). Como uma aproximação ou para polímeros onde se desconhece a composição de "segmento duro", os valores T_A e P_A são ajustados para aqueles de homopolímero de polietileno de alta densidade.

[045] T_{AB} é a temperatura de eluição ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição (tendo uma fração molar de etileno de P_{AB}) e peso molecular tal como o do interpolímero em multiblocos. T_{AB} pode ser calculada a partir da fração molar de etileno (medida por NMR) usando a seguinte equação:

$$\ln P_{AB} = \alpha/T_{AB} + \beta$$

onde α e β são duas constantes que podem ser determinadas por uma calibração usando um número de frações bem caracterizadas de ATREF preparativo de um copolímero aleatório de composição ampla e/ou de copolímeros aleatórios de etileno bem caracterizados com composição estreita. Deve-se notar que α e β podem variar de instrumento para instrumento. Além disso, seria necessário criar uma curva de calibração apropriada com a composição polimérica de interesse, usando faixas apropriadas de pesos moleculares e tipo de comonômero para as frações de ATREF preparativo e/ou copolímeros aleatórios usados para criar a calibração. Há um ligeiro efeito de peso molecular. Se a curva de calibração for obtida a partir de

faixas de pesos moleculares semelhantes, tal efeito seria essencialmente desprezível. Em algumas incorporações, copolímeros aleatórios de etileno e/ou frações de ATREF preparativo de copolímeros aleatórios satisfazem a seguinte relação:

$$\ln P = -237,83/T_{\text{ATREF}} + 0,639$$

[046] A equação de calibração acima se refere à fração molar de etileno, P , à temperatura de eluição analítica de TREF, T_{ATREF} , para copolímeros aleatórios de composição estreita e/ou às frações preparativas de TREF de copolímeros aleatórios de composição ampla. T_{x0} é a temperatura de ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma fração molar de etileno de P_x . T_{x0} pode ser calculada de $\ln P_x = \alpha/T_{x0} + \beta$. Por outro lado, P_{x0} é a fração molar de etileno para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma temperatura de ATREF de T_x , que pode ser calculada de $\ln P_{x0} = \alpha/T_x + \beta$.

[047] Uma vez obtido o índice de blocos (BI) para cada fração de TREF preparativo, pode-se calcular o índice de blocos médio ponderal, ABI para o polímero inteiro. Em algumas incorporações, ABI é maior que zero mas menor que cerca de 0,4 ou de cerca de 0,1 a cerca de 0,3. Em outras incorporações, ABI é maior que cerca de 0,4 e até cerca de 1,0. Já em outras incorporações, ABI deve estar na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 0,7, de cerca de 0,5 a cerca de 0,7, ou de cerca de 0,6 a cerca de 0,9. Em algumas incorporações, ABI está na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 0,9, de cerca de 0,3 a cerca de 0,8, ou de cerca de 0,3 a cerca de 0,7, de cerca de 0,3 a cerca de 0,6, de cerca de 0,3 a cerca de 0,5, ou de cerca de 0,3 a cerca de 0,4. Em outras incorporações,

ABI está na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 1,0, de cerca de 0,5 a cerca de 1,0, ou de cerca de 0,6 a cerca de 1,0, de cerca de 0,7 a cerca de 1,0, de cerca de 0,8 a cerca de 1,0, ou de cerca de 0,9 a cerca de 1,0.

[048] Outra característica do interpolímero em multiblocos é que ele pode compreender pelo menos uma fração polimérica que pode ser obtida por TREF preparativo, sendo que a fração tem um índice de blocos maior que cerca de 0,1 e até cerca de 1,0 e o polímero tem uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3. Em algumas incorporações, a fração polimérica tem um índice de blocos maior que cerca de 0,6 e até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,7 e até 1,0, maior que cerca de 0,8 e até 1,0, ou maior que cerca de 0,9 e até 1,0. Em outras incorporações, a fração polimérica tem um índice de blocos maior que cerca de 0,1 e até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,2 e até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,3 e até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,4 e até cerca de 1,0, ou maior que cerca de 0,5 e até cerca de 1,0. Em outras incorporações ainda, a fração polimérica tem um índice de blocos maior que cerca de 0,1 e até cerca de 0,5, maior que cerca de 0,2 e até cerca de 0,5, maior que cerca de 0,3 e até cerca de 0,5, ou maior que cerca de 0,4 e até cerca de 0,5. Já em outras incorporações, a fração polimérica tem um índice de blocos maior que cerca de 0,2 e até cerca de 0,9, maior que cerca de 0,3 e até cerca de 0,8, maior que cerca de 0,4 e até cerca de 0,7, ou maior que cerca de 0,5 e até cerca de 0,6.

[049] Os interpolímeros em multiblocos de etileno/ α -olefina usados em incorporações aqui divulgadas podem ser interpolímeros de etileno com pelo menos uma α -olefina de C_3 -

C₂₀. Os interpolímeros podem compreender ainda diolefina de C₄-C₁₈ e/ou alquênil benzeno. Comonômeros insaturados apropriados úteis para polimerizar com etileno incluem, por exemplo, monômeros insaturados etilenicamente, dienos conjugados ou não-conjugados, polienos, alquênil benzenos, etc. Exemplos de tais comonômeros incluem α -olefinas de C₃-C₂₀ tais como propileno, isobutileno, 1-butenos, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, e similares. Em determinadas incorporações, as α -olefinas podem ser 1-butenos ou 1-octenos. Outros monômeros apropriados incluem estireno, estirenos substituídos por halogênio ou por alquila, vinil ciclobutano, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, e naftênicos (tais como, por exemplo, ciclopenteno, ciclohexeno, e cicloocteno).

[050] Os interpolímeros em multiblocos aqui divulgados podem ser diferenciados de copolímeros aleatórios convencionais, misturas físicas de polímeros, e copolímeros em blocos via técnicas de polimerização viva aniônica ou catiônica, catalisadores fluxionários, e adição sequencial de monômeros. Em particular, comparado a um copolímero aleatório dos mesmos monômeros e conteúdo monomérico em cristalinidade ou módulo equivalente, os interpolímeros têm melhor (maior) resistência térmica medida por ponto de fusão, maior temperatura de penetração por TMA, maior limite de resistência à tração em temperatura elevada, e/ou maior módulo de armazenamento de torção em alta temperatura medido por análise dinâmico-mecânica. Propriedades de enchimento podem beneficiar-se do uso de incorporações do interpolímeros em multiblocos, quando comparadas às de um copolímero aleatório contendo os mesmos monômeros e conteúdo monomérico,

os interpolímeros em multiblocos têm menor deformação por compressão, particularmente em temperaturas elevadas, menor relaxação do esforço, maior resistência à fluência, maior resistência à ruptura, maior resistência à aglomeração, montagem mais rápida devido à maior temperatura de cristalização (solidificação), maior recuperação (particularmente em temperaturas elevadas), melhor resistência à abrasão, maior força de retração, e melhor aceitação de óleo e carga.

[051] Outros interpolímeros olefínicos incluem polímeros compreendendo monômeros aromáticos de monovinilideno incluindo estireno, o-metil-estireno, p-metil-estireno, terciobutil estireno, e similares. Em outras incorporações, podem ser usados copolímeros compreendendo etileno, estireno e uma α -olefina de C_3 - C_{20} , compreendendo opcionalmente um dieno de C_4 - C_{20} .

[052] Monômeros de dienos não-conjugados podem incluir dienos de hidrocarbonetos cíclicos, de cadeia ramificada ou de cadeia normal tendo de 6 a 15 átomos de carbono. Exemplos de dienos não-conjugados apropriados podem incluir, mas não se limitando a, dienos acíclicos de cadeia normal, tais como 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, dienos acíclicos de cadeia ramificada, tais como 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno e isômeros mistos de di-hidromiriceno e di-hidroocineno, dienos acíclicos de um só anel, tais como 1,3-ciclopentadieno, 1,4-ciclo-hexadieno, 1,5-ciclo-octadieno, e 1,5-ciclododecadieno, e dienos alicíclicos de multi-anéis fundidos ou de anéis ligados por ponte, tais como tetraidroindeno, metil tetraidroindeno, di-ciclopentadieno,

biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; norbornenos de alquênila, alquilideno, ciclo-alquênila e ciclo-alquilideno, tais como 5-metileno-2-norborneno (MNB), 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclo-hexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, e norbornadieno. Dos dienos usados tipicamente para preparar EPDMs, os dienos particularmente preferidos são 1,4-hexadieno (HD), 5-etilideno-2-norborneno (ENB), 5-vinilideno-2-norborneno (VNB), 5-metileno-2-norborneno (MNB), e di-ciclopentadieno (DCPD).

[053] Uma classe de polímeros desejáveis que pode ser usada de acordo com incorporações aqui divulgadas inclui polímeros elastoméricos de etileno, uma α -olefina de C_3 - C_{20} , especialmente propileno, e opcionalmente um ou mais monômeros de dieno. As α -olefinas para uso nesta incorporação são designadas pela fórmula $CH_2=CHR^*$, onde R^* é um grupo alquila linear ou ramificado de 1 a 12 átomos de carbono. Exemplos de α -olefinas apropriadas incluem, mas não se limitam a, propileno, isobutileno, 1-butenos, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno e 1-octeno. Uma α -olefina particularmente preferida é propileno. De modo geral, os polímeros baseados em propileno são referidos na técnica como polímeros EP ou EPDM. Dienos apropriados para uso na preparação de tais polímeros, especialmente polímeros tipo EPDM em multiblocos incluem dienos conjugados ou não-conjugados, de cadeia normal ou ramificada, cíclicos ou policíclicos compreendendo de 4 a 20 átomos de carbono. Os dienos preferidos incluem 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, di-ciclopentadieno, ciclohexadieno, e 5-butilideno-2-norborneno. Um dieno particularmente preferido é 5-etilideno-2-

norborneno.

[054] Como um tipo apropriado de resina, podem ser usados os produtos de esterificação de um ácido di ou policarboxílico e um diol compreendendo um difenol. Estas resinas são ilustradas na patente U.S. nº 3.590.000, que aqui se incorpora por referência. Outros exemplos específicos de resinas incluem copolímeros de estireno/metacrilato, e copolímeros de estireno/butadieno; estireno/butadienos polimerizados em suspensão; resinas poliéster obtidas da reação de bisfenol A e óxido de propileno seguida pela reação do produto resultante com ácido fumárico; e resinas poliéster ramificadas resultantes da reação de tereftalato de dimetila, 1,3-butanodiol, 1,2-propanodiol, e pentaeritritol, acrilatos de estireno, e misturas dos mesmos.

[055] Adicionalmente, incorporações específicas da presente divulgação podem empregar polímeros baseados em etileno, polímeros baseados em propileno, copolímeros de propileno/etileno, e copolímeros estirênicos como um componente de uma composição. Outras incorporações da presente divulgação podem usar resinas poliéster, incluindo aquelas contendo dióis alifáticos tal como diol UNOXOL 3,4, obtenível de The Dow Chemical Company (Midland, MI).

[056] Em incorporações escolhidas, a resina termoplástica é formada de copolímeros de etileno/ α -olefina ou de copolímeros de propileno/ α -olefina. Em particular, em incorporações escolhidas, a resina termoplástica inclui uma ou mais poliolefinas não-polares.

[057] Em incorporações específicas, podem ser usadas poliolefinas tais como polipropileno, polietileno, copolímeros dos mesmos, e misturas dos mesmos, bem como

terpolímeros de etileno/propileno/dieno. Em algumas incorporações, polímeros olefínicos preferidos incluem polímeros homogêneos, descritos na patente U.S. nº 3.645.992 emitida para Elston; polietileno de alta densidade (HDPE), descrito na patente U.S. nº 4.076.698 emitida para Anderson, polietileno de baixa densidade linear ramificado heterogeneamente (LLDPE); polietileno linear de ultrabaixa densidade ramificado heterogeneamente (ULDPE); copolímeros lineares de etileno/alfa-olefina ramificados homogeneamente; polímeros de etileno/alfa-olefina substancialmente lineares ramificados homogeneamente, que podem ser preparados, por exemplo, por processos divulgados nas patentes U.S. nºs 5.272.236 e 5.278.272, ambas as quais aqui incorporadas por referência; e polímeros e copolímeros de etileno polimerizados via radicais livres em alta pressão tal como polímeros de polietileno de baixa densidade (LDPE) ou de etileno/acetato de vinila (EVA).

[058] Em algumas incorporações, também podem ser apropriadas composições poliméricas, e misturas das mesmas, descritas nas patentes U.S. nºs 6.566.446, 6.538.070, 6.448.341, 6.316.549, 6.111.023, 5.869.575, 5.844.045, ou 5.677.383, cada uma das quais aqui incorporada por referência em sua totalidade. Em algumas incorporações, as misturas podem incluir dois polímeros Ziegler-Natta diferentes. Em outras incorporações, as misturas podem incluir misturas de um polímero Ziegler-Natta e um polímero metalocênico. Em outras incorporações ainda, podem ser usados polímeros de catalisador de sítio único.

[059] Em algumas incorporações, o polímero é um copolímero ou interpolímero baseado em propileno. Em algumas

incorporações particulares, o copolímero ou interpolímero de propileno/etileno se caracteriza como tendo seqüências substancialmente isotáticas de propileno. O termo "seqüências substancialmente isotáticas de propileno" e termos semelhantes significam que as seqüências têm uma tríade isotática (mm) medida por NMR de ^{13}C maior que cerca de 0,85 numa incorporação; maior que cerca de 0,90 noutra incorporação; maior que cerca de 0,92 noutra incorporação; e maior que cerca de 0,93 já noutra incorporação. Tríades isotáticas são bem conhecidas na técnica e estão descritas, por exemplo, na patente U.S. nº 5.504.172 e WO 00/01745, que se referem à seqüência isotática em termos de uma tríade unitária na cadeia molecular de copolímero determinada por espectros de NMR de ^{13}C .

[060] Os polímeros, copolímeros, interpolímeros, e interpolímeros em multiblocos olefínicos podem ser funcionalizados incorporando pelo menos um grupo funcional em sua estrutura polimérica. Grupos funcionais exemplares podem incluir, por exemplo, ácidos carboxílicos monofuncionais e difuncionais insaturados etilenicamente, anidridos de ácidos carboxílicos monofuncionais e difuncionais insaturados etilenicamente, sais dos mesmos e ésteres dos mesmos. Tais grupos funcionais podem ser enxertados num polímero olefínico, ou podem ser copolimerizados com etileno e um comonômero adicional opcional para formar um interpolímero de etileno, o comonômero funcional e opcionalmente outros comonômeros. Meios para enxertar grupos funcionais no polietileno estão descritos, por exemplo, nas patentes U.S. nºs 4.762.890, 4.927.888, e 4.950.541, as divulgações das quais aqui se incorporam por referência em sua totalidade. Um

grupo funcional particularmente útil é o anidrido maleico.

[061] A quantidade do grupo funcional presente no polímero funcional pode variar. O grupo funcional pode estar presente numa quantidade de pelo menos cerca de 1,0 por cento em peso em algumas incorporações; de pelo menos cerca de 5 por cento em peso em outras incorporações; e de pelo menos cerca de 7 por cento em peso já em outras incorporações. O grupo funcional pode estar presente numa quantidade menor que cerca de 40 por cento em peso em algumas incorporações; menor que cerca de 30 por cento em peso em outras incorporações; e menor que cerca de 25 por cento em peso já em outras incorporações.

[062] Em outras incorporações particulares, a resina termoplástica pode ser polímeros baseados em etileno/acetato de vinila (EVA). Em outras incorporações, a resina termoplástica pode ser polímeros baseados em etileno/acrilato de metila (EMA). Em outras incorporações particulares, o copolímero de etileno/alfa-olefina pode ser copolímeros ou interpolímeros de etileno/buteno, etileno/hexeno, ou de etileno/octeno. Em outras incorporações particulares, o copolímero de propileno/alfa-olefina pode ser um copolímero ou interpolímero de propileno/etileno ou de propileno/etileno/buteno.

[063] O polímero termoplástico pode ter uma cristalinidade determinada pela observância de pelo menos uma endoterma quando submetido à avaliação-padrão por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Polímeros baseados em etileno podem ter um índice de fusão ("MI") determinado de acordo com ASTM D 1238 a 190°C (375°F) com um peso de 2,16 kg (4,75 libras) de cerca de 30 g/10 minutos ou

menos em algumas incorporações; de cerca de 25 g/10 minutos ou menos em outras incorporações; de cerca de 22 g/10 minutos ou menos em outras incorporações; e de cerca de 18 g/10 minutos já em outras incorporações. Em outras incorporações, os polímeros baseados em etileno podem ter um índice de fusão (MI) de cerca de 0,1 g/10 minutos ou mais; de cerca de 0,25 g/10 minutos ou mais em outras incorporações; de cerca de 0,5 g/10 minutos ou mais em outras incorporações; e de cerca de 0,75 g/10 minutos ou mais já em outras incorporações.

[064] Polímeros baseados em propileno podem ter uma taxa de matéria fundida ("MFR") determinada de acordo com ASTM D 1238 a 230°C (446°F) com um peso de 2,16 kg (4,75 libras) de cerca de 85 g/10 minutos ou menos em algumas incorporações; de cerca de 70 g/10 minutos ou menos em outras incorporações; de cerca de 60 g/10 minutos ou menos em outras incorporações; e de cerca de 50 g/10 minutos já em outras incorporações. Em outras incorporações, os polímeros baseados em propileno podem ter uma taxa de matéria fundida (MFR) de cerca de 0,25 g/10 minutos ou mais; de cerca de 0,7 g/10 minutos ou mais em outras incorporações; de cerca de 1,4 g/10 minutos ou mais em outras incorporações; e de cerca de 2 g/10 minutos ou mais já em outras incorporações.

[065] Em algumas incorporações, os polímeros baseados em etileno podem ter uma densidade de cerca de 0,85 g/cm³ ou maior; de cerca de 0,855 g/cm³ ou maior em outras incorporações; e de cerca de 0,86 g/cm³ ou maior já em outras incorporações. Em outras incorporações, os polímeros baseados em etileno podem ter uma densidade de cerca de 0,97 g/cm³ ou menor; de cerca de 0,96 g/cm³ ou menor em outras

incorporações; de cerca de 0,955 g/cm³ ou menor em outras incorporações; e de cerca de 0,95 g/cm³ ou menor já em outras incorporações.

[066] Em algumas incorporações, os polímeros baseados em propileno podem compreender cerca de 5 por cento em peso ou mais de comonômero. Em outras incorporações, os polímeros baseados em propileno podem compreender cerca de 7 por cento em peso ou mais de comonômero. Em outras incorporações, os polímeros baseados em propileno podem conter cerca de 35 por cento em peso ou menos de comonômero; já em outras incorporações, de cerca de 25 por cento em peso ou menos de comonômero.

[067] Em várias incorporações, a classe útil de polímeros termoplásticos é a de copolímeros de etileno e 1-octeno ou 1-butenos, onde o copolímero de etileno contém cerca de 90 por cento em peso ou menos de etileno; em outras incorporações, cerca de 85 por cento em peso ou menos de etileno; em outras incorporações, cerca de 50 por cento em peso ou mais de etileno; e já em outras incorporações 55 por cento em peso ou mais de etileno. Em algumas incorporações, o copolímero de etileno pode conter de cerca de 10 por cento em peso ou mais de 1-octeno ou de 1-butenos; em outras incorporações de cerca de 15 por cento em peso ou mais; em outras incorporações de cerca de 50 por cento em peso ou menos; e já em outras incorporações de cerca de 45 por cento em peso ou menos. Cada uma das porcentagens em peso acima se baseia no peso do copolímero. Em várias incorporações, os copolímeros de etileno podem ter um índice de fusão de cerca de 0,25 g/10 minutos ou maior; em outras incorporações de cerca de 0,5 g/10 minutos ou maior; em outras incorporações

de cerca de 30 g/10 minutos ou menor; e já em outras incorporações de cerca de 20 g/10 minutos ou menor.

[068] Outros polímeros úteis em incorporações podem incluir copolímeros de propileno e etileno, 1-octeno, 1-hexeno ou 1-butenos, onde o copolímero de propileno contém de cerca de 95 por cento em peso ou menos de propileno; em outras incorporações de cerca de 93 por cento em peso ou menos; em outras incorporações de cerca de 65 por cento em peso ou mais de propileno; e já em outras incorporações de cerca de 75 por cento em peso ou mais. O copolímero de propileno pode conter um ou mais comonômeros, tais como etileno, 1-octeno, 1-hexeno ou 1-butenos, de cerca de 5 por cento em peso ou mais em algumas incorporações; de cerca de 7 por cento em peso ou mais em outras incorporações; de cerca de 35 por cento em peso ou menos em outras incorporações; e 25 por cento em peso ou menos em ainda outras incorporações. Em várias incorporações, os copolímeros de propileno podem ter uma taxa de fluxo de matéria fundida de cerca de 0,7 g/10 minutos ou maior; de cerca de 1,4 g/10 minutos em outras incorporações; de cerca de 85 g/10 minutos ou menor em outras incorporações, e de cerca de 55 g/10 minutos já em outras incorporações.

[069] Alternativamente, em vez de um único polímero, pode-se empregar uma mistura de polímeros que tenha as características físicas aqui descritas. Por exemplo, pode ser desejável misturar um primeiro polímero com MI ou MFR relativamente elevada que esteja fora da faixa descrita, com outro polímero de MI ou MFR relativamente baixa, a fim de que o MI ou a MFR combinada e a densidade média da mistura caiam dentro das faixas descritas. Um polímero α -olefínico mais

cristalino pode ser combinado com um de cristalinidade relativamente menor, tal como um tendo uma quantidade significativa de ramificação de cadeia longa, para prover uma mistura que tenha capacidade de processamento substancialmente equivalente na preparação de espumas não-curadas e de espumas aqui descritas. Neste pedido de patente, onde se fizer referência a um "polímero", compreender-se-á que misturas de polímeros olefínicos com características físicas equivalentes poderão ser empregadas com efeito semelhante e estarão caindo dentro dos limites de nossa descrição das várias incorporações.

[070] Em determinadas incorporações, a resina termoplástica pode ser um copolímero ou interpolímero de etileno/octeno tendo uma densidade entre 0,857 e 0,911 g/cm³ e índice de fusão (190°C com peso de 2,16 kg) de 0,1 a 100 g/10 min. Em outras incorporações, os copolímeros de etileno/octeno tendo uma densidade entre 0,863 e 0,902 g/cm³ e índice de fusão (190°C com peso de 2,16 kg) de 0,8 a 35 g/10 min. O copolímero ou interpolímero de etileno/octeno pode incorporar 20-45 por cento em peso de etileno e octeno.

[071] Em determinadas incorporações, a resina termoplástica pode ser um copolímero ou interpolímero de propileno/etileno tendo um conteúdo de etileno entre 5 e 20% em peso e uma taxa de fluxo de matéria fundida (230°C com peso de 2,16 kg) de 0,5 a 300 g/10 min. Em outras incorporações, o copolímero ou interpolímero de propileno/etileno tendo um conteúdo de etileno entre 9 e 12 por cento em peso e uma taxa de fluxo de matéria fundida (230°C com peso de 2,16 kg) de 1 a 100 g/10 min.

[072] Em determinadas outras incorporações, a resina

termoplástica pode ser um polietileno de baixa densidade tendo uma densidade entre 0,911 e 0,925 g/cm³ e um índice de fusão (190°C com peso de 2,16 kg) de 0,1 a 100 g/10 min.

[073] Em algumas incorporações, a resina termoplástica pode ter uma cristalinidade menor que 50 por cento. Em outras incorporações, a cristalinidade da resina pode ser de 5 a 35 por cento. Já em outras incorporações, a cristalinidade pode variar de 7 a 20 por cento.

[074] Em algumas incorporações, a resina termoplástica é um polímero semicristalino e pode ter um ponto de fusão menor que 110°C. Em outras incorporações, o ponto de fusão pode ser de 25 a 100°C. Já em outras incorporações, o ponto de fusão pode estar entre 40 e 85°C.

[075] Em algumas incorporações, a resina termoplástica é um polímero vítreo e pode ter uma temperatura de transição vítrea menor que 110°C. Em outras incorporações, a temperatura de transição vítrea pode ser de 20 a 100°C. Já em outras incorporações, a temperatura de transição vítrea pode ser de 50 a 75°C.

[076] Em determinadas incorporações, a resina termoplástica pode ter um peso molecular médio ponderal maior que 10.000 g/mol. Em outras incorporações, o peso molecular médio ponderal pode ser de 20.000 a 150.000 g/mol; já em outras incorporações, de 50.000 a 100.000 g/mol.

[077] A uma ou mais resinas termoplásticas podem estar contidas em dispersões aquosas aqui descritas numa quantidade de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 96 por cento em peso de sólidos. Por exemplo, a resina termoplástica pode estar presente na dispersão aquosa numa quantidade de cerca de 10 por cento em peso a cd 60 por cento em peso numa

incorporação, e de cerca de 20 por cento em peso a cerca de 50 por cento em peso em outra incorporação.

Poliuretanos

[078] Uma incorporação de uma dispersão de poliuretano útil para fabricar um material de espuma pode incluir água e poliuretano e/ou uma mistura capaz de formar poliuretano, tal como, por exemplo, um pré-polímero de poliuretano. A dispersão de poliuretano pode incluir também um ou mais aditivos tais como tensoativos que podem agir como auxiliares de formação de espuma não-curada, agentes umectantes, e/ou estabilizadores de espuma e modificadores de viscosidade. Os materiais formadores de poliuretanos podem incluir, por exemplo, pré-polímeros de poliuretanos que retêm uma reatividade menor de isocianato por um período de tempo após ser dispersa. Igualmente, os termos pré-polímero de poliuretano e poliuretano podem abranger outros tipos de estruturas tais como, por exemplo, grupos uréia.

[079] Os poliuretanos úteis em incorporações aqui divulgadas podem incluir poliuretanos e espumas de poliuretano fabricadas a partir de pré-polímeros baseados em quaisquer poliisocianatos orgânicos, poliisocianatos modificados, pré-polímeros baseados em isocianatos, e misturas dos mesmos. Estes podem incluir isocianatos alifáticos e cicloalifáticos, incluindo isocianatos aromáticos polifuncionais tais como diisocianato de 2,4- e 2,6-tolueno e as misturas isoméricas correspondentes; diisocianato de 4,4'-, 2,4'- e 2,2'-difênil metano (MDI) e as misturas isoméricas correspondentes; misturas de diisocianatos de 4,4'-, 2,4'- e 2,2'-difênil metano e poli(isocianatos de fenil metileno) (PMDI); e misturas de

PMDI e diisocianatos de tolueno.

[080] Em algumas incorporações, os polímeros de poliuretano úteis em incorporações da estrutura compósita podem ser preparados juntando e reagindo uma fase aquosa com um pré-polímero terminado por isocianato. O polímero resultante pode ter uma estrutura de espuma ou gel. Descrevem-se pré-polímeros apropriados, por exemplo, em WO 2004074343 (A1) e WO 2005097862 (A1), cada uma das quais aqui se incorpora por referência.

[081] Em algumas incorporações, o pré-polímero pode ser o produto de reação de um poliéter poliol com um excesso estequiométrico de uma mistura de isocianatos. A mistura de isocianatos pode incluir difenil isocianato de metileno, diisocianato de tolueno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, poli(fenil isocianato de metileno), adutos de uretonimina ou alofonato ou carbodiimida de difenil isocianato de metileno e misturas dos mesmos. Os isocianatos usados para completar o balanço da composição podem incluir poli(fenil isocianato de metileno), adutos de uretonimina ou alofonato ou carbodiimida de difenil isocianato de metileno. Em algumas incorporações, a combinação descrita acima de componentes no pré-polímero, quando reagiu com água, pode resultar em espuma tendo elevada hidrofiliabilidade e boas propriedades em termos de flexibilidade e densidade de espuma.

[082] Na produção de um polímero de poliuretano, a razão da quantidade de pré-polímero terminado por isocianato para a mistura aquosa pode variar numa faixa ampla dependendo da densidade-alvo e de parâmetros físicos do polímero resultante, e do conteúdo de isocianato da composição

resultando numa espuma hidrofílica, película, ou gel.

[083] As densidades das espumas de poliuretano resultantes podem variar de cerca de 0,025-0,5 g/cm³ ou mais em algumas incorporações; e de 0,05-0,3 g/cm³ em outras incorporações. Por exemplo, espumas de poliuretano podem ser formadas usando pré-polímeros HYPOL*, tais como HYPOL* 2002, HYPOL* 2060G, HYPOL* JT 6005, HYPOL* JM 5002, e outros, cada um deles obtível de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan.

[084] Em algumas incorporações, as formulações de pré-polímeros podem incluir um poliol componente. Compostos contendo hidrogênios ativos usados na produção de poliuretano podem incluir compostos tendo pelo menos dois grupos hidroxila ou grupos amina. Aqueles compostos são aqui referidos como polióis. Representantes de polióis apropriados são geralmente bem conhecidos e estão divulgados em publicações tais como High Polymers, volume XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", por Saunders e Frisch, Interscience Publishers, Nova Iorque, volume I, páginas 32-42, 44-54 (1962) e volume II, páginas 5-6, 198-199 (1964); Organic Polymer Chemistry por K. J. Saunders, Chapman e Hall, Londres, páginas 323-325 (1973); e Developments in Polyurethanes, volume I, J. M. Burst, ed., Applied Science Publishers, páginas 1-76 (1978). Entretanto, pode-se usar qualquer composto contendo hidrogênio ativo. Exemplos de tais materiais incluem aqueles selecionados das seguintes classes de composições, sozinhos ou em mistura: (a) adutos de óxido de alquileno de poli(hidroxi alcanos); (b) adutos de óxido de alquileno de açúcares não-redutores e derivados de açúcar; (c) ácido de fósforo e poli(ácido de fósforo); e (d) adutos

de óxido de alquilenos de polifenóis. Referem-se aqui aos polióis destes tipos como "polióis-base". São exemplos de adutos de óxido de alquilenos de poli(hidroxi alcanos) úteis aqui: adutos de etileno glicol, propileno glicol, 1,3-di-hidroxi-propano, 1,4-di-hidroxi-butano, e 1,6-di-hidroxi-hexano, glicerol, 1,2,4-tri-hidroxi-butano, 1,2,6-tri-hidroxi-hexano, 1,1,1-trimetilol etano, 1,1,1-trimetilolpropano, pentaeritritol, policaprolactona, xilitol, arabitól, sorbitol, manitol. Outros adutos de óxido de alquilenos úteis incluem adutos de etilenodiamina, glicerina, piperazina, água, amônia, 1,2,3,4-tetra-hidroxi butano, frutose, sacarose. São igualmente úteis: poli(oxipropileno) glicóis, trióis, tetróis e hexóis e quaisquer destes que sejam capeados com óxido de etileno. Estes polióis incluem também poli(oxipropileno oxietileno)polióis. Em algumas incorporações, o conteúdo de oxietileno pode compreender menos que cerca de 80 por cento em peso do peso total de poliálcool, e em outras incorporações, menos que cerca de 40 por cento em peso. Quando usado, o óxido de etileno pode ser incorporado de qualquer maneira ao longo da cadeia polimérica, por exemplo, como blocos internos, blocos terminais, blocos distribuídos aleatoriamente, ou qualquer combinação dos mesmos.

[085] Para preparar as dispersões de poliuretano podem ser usados, também, poliésteres polióis. De modo geral, os poliésteres polióis se caracterizam por unidades de repetição ésteres que podem ser aromáticos ou alifáticos e pela presença de grupos hidroxila primários ou secundários terminais, mas pode-se usar qualquer poliéster terminando em pelo menos dois grupos hidrogênio ativo. Por exemplo, pode-se

usar o produto de reação da transesterificação de glicóis com poli(tereftalato de etileno) para preparar os poliuretanos aqui divulgados.

[086] Os poliisocianatos componentes das formulações aqui divulgadas podem ser preparados usando quaisquer poliisocianatos orgânicos, poliisocianatos modificados, pré-polímeros baseados em isocianatos, e misturas dos mesmos. Estes podem incluir isocianatos alifáticos e cicloalifáticos, incluindo isocianatos aromáticos polifuncionais tais como diisocianato de 2,4- e 2,6-tolueno e as misturas isoméricas correspondentes; diisocianato de 4,4'-, 2,4'- e 2,2'-difetil metano (MDI) e as misturas isoméricas correspondentes; misturas de diisocianatos de 4,4'-, 2,4'- e 2,2'-difetil metano e poli(isocianatos de fenil metileno) (PMDI); e misturas de PMDI e diisocianatos de tolueno.

[087] As dispersões aquosas hidrofílicas não-iônicas de poliuretano podem incluir o produto de reação de um pré-polímero hidrofílico não-iônico, água, opcionalmente um tensoativo externo, e opcionalmente um reagente extensor de cadeia. O pré-polímero hidrofílico pode incluir o produto de reação de um primeiro componente e um segundo componente. O primeiro componente pode incluir poliisocianato aromático, um poliisocianato alifático, e combinações dos mesmos. O segundo componente pode incluir poliol de óxido de alquilenos hidrofílico, um monol de óxido de alquilenos hidrofílico não-iônico, ou uma mistura de polióis ou monóis de óxido de alquilenos hidrofílicos e hidrofóbicos ou combinações dos mesmos. A dispersão aquosa hidrofílica não-iônica de poliuretano pode incluir, opcionalmente, um ou mais tensoativos.

[088] Outros poliuretanos úteis podem incluir aqueles descritos nas publicações de pedido de patente PCT nºs WO 2005097862 A1, WO 2004074343 A1, e WO 2004053223 A1, e nas publicações de pedido de patente U.S. nºs 2004019992 e 20050192365, cada uma das quais aqui incorporada por referência.

Outros componentes de substrato

[089] Em algumas incorporações, os substratos podem ser formados de ou podem incluir outros componentes poliméricos e não-poliméricos, incluindo materiais naturais ou sintéticos. Outros componentes podem incluir, por exemplo, poliolefinas, tais como polietileno, polipropileno, polibutileno, e similares; poliésteres, tais como, poli(tereftalato de etileno), poli(ácido glicólico) (PGA), poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido β -málico) (PMLA), poli(ϵ -caprolactona) (PCL), poli(p -dioxanona) (PDS), poli(3-hidroxi butirato) (PHB), e similares; poliamidas, tais como náilons (náilon-6, náilon-6,6, náilon-6,12, e outros); poliaramidas, tais como KEVLAR®, NOMEX®, e similares, TEFLON®, e náilons de poliéster (EP); ésteres celulósicos; éteres celulósicos; nitratos celulósicos; acetatos celulósicos; butiratos acetatos celulósicos; etil celulose; celuloses regeneradas, tais como viscose, raion, e similares; algodão; linho; seda; cânhamo; e misturas dos mesmos. Em outras incorporações, os substratos podem incluir polímeros tais como copolímeros de etileno/acetato de vinila (EVA), copolímeros de etileno/álcool vinílico, poliestireno, poliestireno modificado para impacto, ABS, copolímeros em blocos de estireno/butadieno e derivados hidrogenados dos mesmos (SBS e SEBS), e poliuretanos termoplásticos. As poliolefinas

apropriadas podem incluir polietileno de baixa densidade ou linear, polipropileno (incluindo atático, isotático, sindiotático e versões modificadas para impacto dos mesmos) e poli(4-metil-1-penteno). Polímeros estirênicos apropriados podem incluir poliestireno, poliestireno modificado com borracha (HIPS), copolímeros de estireno/acrilonitrila (SAN), SAN modificado com borracha (ABS ou AES) e copolímeros de estireno/anidrido maleico.

[090] Em outras incorporações, os substratos podem ser formados de ou podem incluir quaisquer fibras celulósicas ou de polpas naturais ou sintéticas incluindo, mas não limitadas a, fibras não-lenhosas, tais como algodão, abacá, kenaf, grama sabai, linho, grama esparto, palha, juta, cânhamo, bagaço, fibras de penugem de planta da família das asclepiadáceas, e fibras de folhas de abacaxi; e fibras lenhosas tais como aquelas obtidas de árvores decíduas e coníferas, incluindo fibras de madeira branca, tais como fibras Kraft de madeira branca do norte e do sul; fibras de madeira de lei, tais como eucalipto, de bordo, de bétula, e de álamo. As fibras lenhosas podem ser preparadas em formas de alto rendimento e baixo rendimento e podem ser reduzidas em polpa por qualquer método, incluindo métodos de polpação Kraft, sulfito, de alto rendimento e outros métodos conhecidos de polpação. Polpa e fibras preparadas a partir de métodos de polpação com solvente orgânico também podem ser usadas, incluindo as fibras e métodos divulgados na patente U.S. nº 4.793.898, emitida em 27 de dezembro de 1988 para Laamanen et al.; patente U.S. nº 4.594.130, emitida em 10 de junho de 1986 para Chang et al.; e patente U.S. nº 3.585.104. Polpa e fibras úteis também podem ser produzidas por polpação

com antraquinona, exemplificada pela patente U.S. nº 5.595.628 emitida em janeiro de 1997 para Gordon et al. Outros exemplos de composições baseadas em celulose úteis na presente invenção incluem aquelas divulgadas nas patentes U.S. nºs 6.837.970, 6.824.650, 6.863.940 e nos pedidos de patentes U.S. nºs US20050192402 e 20040149412, cada uma das quais aqui incorporada por referência.

[091] Polímeros e composições baseadas em celulose também podem ser usados, incluindo metil celulose (isto é, METHOCEL), hidroxietil celulose (HRC) (isto é CELLOSIZ), etil celulose (isto é ETHOCEL), HEC catiônico, e outros derivados de celulose. Em algumas incorporações, também se pode usar polioxietileno (tal como POLYOX). Cada um dos produtos indicados acima por suas denominações comerciais é obtenível de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan. Também podem ser usados outros polímeros e composições baseadas em celulose incluindo hidroxipropil metil celulose, hidroxipropil celulose, ftalato de hidroxipropil metil celulose, succinato acetato de hidroxipropil metil celulose, carboximetil etil celulose, ftalato acetato de celulose, dietilamino acetato de poli vinil acetal, copolímero de metacrilato de aminoalquila, copolímeros de ácido metacrílico incluindo copolímeros de ácido metacrílico/metacrilato de metila, trimelitato acetato de celulose (CAT), poli(ftalato acetato de vinila), goma-laca, carboximetil celulose, carboximetil celulose de cálcio, carboximetil celulose de sódio, croscarmelose de sódio tipo A (Ac-di-sol), amido, celulose cristalina, hidroxipropil amido, amido parcialmente pré-gelatinizado, poli(vinil pirrolidona), gelatina, goma arábica, etil celulose, poli(álcool vinílico), pululana,

amido pré-gelatinizado, ágar, tragacanto, alginato de sódio, alginato de propileno glicol, derivados de celulose, celulose regenerada oxidada, poliacrilatos, amidos modificados (incluindo polímeros solúveis em água derivados de um amido (por exemplo, amido de milho, amido de batata, amido de tapioca) tal como por acetilação, halogenação, hidrólise (por exemplo, tal como com um ácido), ou ação enzimática, ou pode-se usar qualquer tipo de amido modificado solúvel em água, incluindo mas não limitado a amido perolado e lipofílico, catiônico, etoxilado, oxidado; poli(álcool vinílico), polietileno glicóis, gomas naturais e sintéticas como goma guar, goma xantana, goma de celulose, goma de acácia, policarbofila, poli(óxidos olefínicos) tais como carbopol, policarbofila, poli(metil vinil éter-co-ácido metacrílico), poli(metacrilato de 2-hidroxietila), poli(metacrilato de metila), poli(acrilato de isobutil ciano), poli(acrilato de iso-hexil ciano) e poli(metacrilato de dimetil amino etila), poliésteres instáveis hidroliticamente contendo grupos deriváveis, alginato, carragenana, derivados de goma guar, goma caraia, dextrana, ácido hialurônico, pululana, amilose, amido com amilose elevada, amido com amilose elevada hidroxipropilado, dextrina, pectina, quitina, quitosana, levan, elsinan, colágeno, gelatina, zeína, glúten, proteína de sola isolada, polissacarídeos, proteína de soro de leite isolada, e caseína. Em outras incorporações, podem ser usadas combinações das composições descritas acima.

[092] Aqueles tendo qualificação habitual na técnica reconhecerão que as listas acima formam uma listagem não-abrangente de polímeros apropriados. Compreender-se-á que a abrangência da presente divulgação se restringe apenas pelas

reivindicações.

Agente estabilizador de dispersão

[093] Incorporações da presente divulgação usam um agente estabilizador para promover a formação de uma dispersão ou emulsão estável. Em incorporações selecionadas, o agente estabilizador pode ser um tensoativo, um polímero (diferente dos polímeros termoplásticos acima detalhados), ou misturas dos mesmos. Em outras incorporações, a resina termoplástica pode ser um auto-estabilizador, de modo que pode não ser necessário um agente estabilizador exógeno. Por exemplo, um sistema auto-estabilizador pode incluir um poliéster parcialmente hidrolisado, onde combinando poliéster com uma base aquosa, pode-se produzir uma resina poliéster e uma molécula estabilizadora como um tensoativo. Em particular, o agente estabilizador de dispersão pode ser usado como um dispersante, um tensoativo para espumar a dispersão, ou pode servir para ambos os propósitos. Além disso, pode-se usar um ou mais agentes estabilizadores em combinação.

[094] Em determinadas incorporações, o agente estabilizador de dispersão usado aqui para as dispersões de poliolefina e poliuretano pode ser um polímero polar, tendo um grupo polar ou como um comonômero ou como um monômero enxertado. Em incorporações preferidas, o agente estabilizador de dispersão pode incluir uma ou mais poliolefinas polares, tendo um grupo polar ou como um comonômero ou como um monômero enxertado. Polímeros típicos incluem copolímeros de etileno/ácido acrílico (EAA) e de etileno/ácido metacrílico, tais como aqueles obteníveis com as denominações comerciais PRIMACOR™ (denominação comercial de The Dow Chemical Company), NUCREL™ (denominação comercial

de E.I. DuPont de Nemours), e ESCOR™ (denominação comercial de ExxonMobil) e descritos nas patentes U.S. nºs 4.599.392, 4.988.781, e 5.938.437, cada uma das quais aqui se incorpora por referência em sua totalidade. Outros polímeros apropriados incluem copolímeros de etileno/acrilato de etila (EAA), de etileno/metacrilato de metila (EMMA), e de etileno/acrilato de butila (EBA). Também podem ser usados outros copolímeros de etileno/ácido carboxílico. Aqueles com qualificação habitual na técnica reconhecerão que também se pode usar um número de outros polímeros úteis.

[095] Se o grupo polar do polímero for por natureza ácido ou básico, o polímero estabilizador de dispersão poderá ser parcial ou completamente neutralizado com um agente neutralizador para formar o sal correspondente. Os sais podem ser sais de metal alcalino ou de amônio do ácido graxo, preparados por neutralização do ácido com a base correspondente, por exemplo, NaOH, KOH, e NH₄OH. Estes sais podem ser formados no sítio na etapa de dispersão, descrita mais completamente abaixo. Em determinadas incorporações, a neutralização do agente estabilizador de dispersão, tal como um ácido graxo de cadeia longa ou EAA, pode ser de 25 a 200% numa base molar; em outras incorporações, de 50 a 110% numa base molar. Por exemplo, para EAA, o agente estabilizador é uma base, tal como, por exemplo, hidróxido de amônio ou hidróxido de potássio. Outros agentes neutralizadores podem incluir, por exemplo, hidróxido de lítio ou hidróxido de sódio. Aqueles com qualificação habitual na técnica compreenderão que a seleção de um agente neutralizador apropriado depende da composição específica formulada, e que tal escolha está dentro dos limites do conhecimento daqueles

de qualificação habitual na técnica.

[096] Outros agentes estabilizadores de dispersões que podem ser usados nas dispersões de poliolefinas e poliuretanos podem incluir ácidos graxos de cadeia longa ou sais de ácidos graxos tendo de 12 a 60 átomos de carbono. Em outras incorporações, o ácido graxo de cadeia longa ou sal de ácido graxo pode ter de 12 a 40 átomos de carbono.

[097] Espumas de poliuretano hidrofílicas podem ser preparadas contatando, nas condições de reação, o pré-polímero terminado por isocianato com uma fase aquosa. A fase aquosa compreende essencialmente água e, quando podem ser requeridas, quantidades mínimas de tensoativo, catalisador, ou agente espessante. Embora seja possível preparar espuma hidrofílica na ausência de tensoativo, pode ser vantajoso se ter um tensoativo presente.

[098] Tensoativos para espumas não-curadas de poliuretano podem ser escolhidas a fim de resultar numa espuma curada com boa aparência, estrutura celular, e tamanho para minimizar colapso e/ou deformações de espuma, tal como por exemplo, decomposição. Exemplos de tensoativos incluem os copolímeros em blocos de oxietileno e oxipropileno, tais como os tensoativos de poliol PLURONIC® fabricados por BASF. Tensoativos não-iônicos, tais como os obteníveis com a denominação comercial PLURONIC®, incluem produtos designados por L-62, L-72, L-92, P-75 ou P-85. Outros tensoativos equivalentes em natureza ou desempenho podem ser usados em lugar das substâncias mencionadas. Os tensoativos podem ser usados na fase aquosa numa quantidade de 0,5 a 4 partes em peso por 100 partes em peso da fase aquosa total incluindo tensoativo em algumas incorporações, em outras incorporações,

de 0,75 a 3,0 partes em peso por 100 partes em peso da fase aquosa total incluindo tensoativo.

[099] Agentes estabilizadores de dispersão adicionais incluem tensoativos catiônicos, tensoativos aniônicos, ou tensoativos não-iônicos. Exemplos de tensoativos aniônicos incluem sulfonatos, carboxilatos, e fosfatos. Exemplos de tensoativos catiônicos incluem aminas quaternárias. Exemplos de tensoativos não-iônicos incluem copolímeros em blocos contendo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, e tensoativos de silicone. Os tensoativos úteis como agentes estabilizadores de dispersões podem ser ou tensoativos externos ou tensoativos internos. Tensoativos externos são tensoativos que não reagem quimicamente no polímero durante a preparação da dispersão. Exemplos de tensoativos externos úteis aqui incluem sais de ácido dodecil benzeno sulfônico e sal de ácido lauril sulfônico. Tensoativos internos são tensoativos que reagem quimicamente no polímero durante a preparação da dispersão. Um exemplo de um tensoativo interno útil aqui inclui o ácido 2,2-dimetilol propiônico e seus sais ou polióis sulfonados neutralizados com cloreto de amônio. Pode-se incluir um tensoativo em formulações aqui divulgadas numa quantidade variando de 0,01 a 8 partes por 100 partes em peso de poliuretano componente.

[100] Em incorporações particulares, o agente dispersante ou agente estabilizador pode ser usado numa quantidade variando de mais que zero a cerca de 60% em peso baseado na quantidade de resina termoplástica (ou mistura de resinas termoplásticas) usada. Em algumas incorporações, com respeito à resina termoplástica e ao agente estabilizador de dispersão, a resina termoplástica pode compreender de cerca

de 30% a 90% (em peso) da quantidade total de polímero e agente estabilizador de dispersão na composição. Em outras incorporações, a resina termoplástica pode compreender de cerca de 50% a 80% (em peso) da quantidade total de polímero e agente estabilizador de dispersão na composição. Já em outras incorporações, a resina termoplástica pode compreender cerca de 70% (em peso) da quantidade total de polímero e agente estabilizador de dispersão na composição. Por exemplo, ácidos graxos de cadeia longa ou sais dos mesmos podem ser usados numa quantidade de 0,5 a 10% em peso baseado na quantidade de resina termoplástica. Em outras incorporações, copolímeros de etileno/ácido acrílico ou de etileno/ácido metacrílico podem ser usados numa quantidade de 0,5 a 60% em peso baseado na quantidade de resina termoplástica. Já em outras incorporações, sais de ácidos sulfônicos podem ser usados numa quantidade de 0,5 a 10% em peso baseado na quantidade de resina termoplástica.

[101] As dispersões de poliuretano mais disponíveis atualmente contêm DMPA (acetato de medroxiprogesterona de depósito) como um tensoativo interno e podem ser utilizadas nesta invenção. Em contrapartida, uma família de dispersões de poliuretano que não contém DMPA, incorporando na verdade modificadores não-iônicos baseados em óxido de etileno como tensoativos internos são igualmente apropriadas e podem prover outras vantagens técnicas e comerciais. Vide por exemplo a patente U.S. nº 6.271.276.

[102] Como discutido acima, pode-se usar mais que um agente estabilizador de dispersão e podem ser usadas combinações como um agente estabilizador de dispersão e como tensoativo formador de espuma não-curada, por exemplo.

Aqueles com qualificação habitual na técnica reconhecerão que os dispersantes usados para criar uma dispersão aquosa relativamente estável podem variar dependendo da natureza da resina termoplástica empregada.

Formulações de dispersão

[103] Formulações de dispersão de acordo com incorporações aqui divulgadas podem incluir um meio líquido, tal como água, uma resina termoplástica, um agente estabilizador de dispersão, e opcionalmente tensoativos formadores de espuma não-curada, aditivos, e cargas. Em algumas incorporações, as dispersões aquosas podem incluir partículas de resina poliolefínica e/ou de poliuretano de tamanho variando de cerca de 0,02 a 10 microns; em outra incorporação de cerca de 0,05 a 5 microns; e já em outras incorporações de cerca de 0,1 a 2 microns.

[104] A resina termoplástica e o agente estabilizador de dispersão podem estar dispersos num meio líquido, que em algumas incorporações é água. Em algumas incorporações, adiciona-se base suficiente para neutralizar a dispersão resultante para atingir uma solução tendo um pH na faixa de cerca de 6 a cerca de 14. Em incorporações particulares, adiciona-se base suficiente para manter um pH de cerca de 9 a cerca de 12. O conteúdo de água da dispersão pode ser controlado a fim de que o conteúdo combinado da resina termoplástica e do agente estabilizador de dispersão (conteúdo de sólidos) possa estar entre cerca de 1% e cerca de 74% (em volume). Em outra incorporação, o conteúdo de sólidos pode variar de cerca de 25% a cerca de 74% (em volume). Já em outra incorporação, o conteúdo de sólidos pode variar de cerca de 30% a cerca de 50% (em peso, sem carga).

Já em outra incorporação, o conteúdo de sólidos pode variar de cerca de 40% a cerca de 55% (em peso, sem carga).

[105] Dispersões formadas de acordo com algumas incorporações podem se caracterizar por ter um tamanho médio de partícula entre cerca de 0,02 e cerca de 5,0 microns. Em outras incorporações, as dispersões podem ter um tamanho médio de partícula de cerca de 0,04 a cerca de 2,0 microns. Quando aqui usado, "tamanho médio de partícula" refere-se ao tamanho médio volumétrico de partícula. A fim de medir o tamanho de partícula, pode-se empregar, por exemplo, técnicas de difração de laser. Nesta descrição, tamanho de partícula refere-se ao diâmetro do polímero na dispersão. Para partículas poliméricas que não são esféricas, o diâmetro da partícula é a média dos eixos curto e longo da partícula. Os tamanhos de partículas podem ser medidos num analisador de tamanho de partícula por difração de laser Beckman-Coulter LS230 ou outro dispositivo apropriado.

[106] Numa incorporação específica, uma resina termoplástica e um agente estabilizador podem ser amassados sob fusão numa extrusora juntamente com água e um agente neutralizador, tal como amônia, hidróxido de potássio, ou uma combinação dos dois, para formar uma dispersão. Aqueles com qualificação habitual na técnica reconhecerão que se pode usar um número de outros agentes neutralizadores. Em algumas incorporações, pode-se adicionar carga antes, durante ou após misturação da resina termoplástica e do agente estabilizador.

[107] Pode usar qualquer meio de misturação sob fusão conhecido na técnica. Em algumas incorporações, usa-se um misturador, um misturador BANBURY®, uma extrusora de uma só hélice, ou uma extrusora de múltiplas hélices. De acordo com

a presente divulgação, não se limita particularmente um processo para produzir as dispersões. Divulgam-se, por exemplo, processos para misturar sob fusão os componentes acima mencionados na patente U.S. nº 5.756.659 e na publicação de patente U.S. nº 20010011118.

[108] A Figura 2 ilustra esquematicamente um aparelho de extrusão que pode ser usado em incorporações da divulgação. Uma extrusora 20, em determinadas incorporações uma extrusora de duas hélices está acoplada a um regulador de contrapressão, bomba de fusão, ou bomba de engrenagem 30. Incorporações provêm também um reservatório de base 40 e um reservatório de água inicial 50, cada um dos quais inclui uma bomba (não mostrada). Provêm-se quantidades desejadas de base e de água inicial do reservatório de base 40 e do reservatório de água inicial 50, respectivamente. Pode-se usar qualquer bomba apropriada, mas em algumas incorporações usa-se uma bomba que provê um fluxo de cerca de $150 \text{ cm}^3/\text{min}$ numa pressão de 240 bar para prover a base e a água inicial para a extrusora 20. Em outras incorporações, uma bomba de injeção de líquido provê um fluxo de $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ em 200 bar ou de $600 \text{ cm}^3/\text{min}$ em 133 bar. Em algumas incorporações, a base e a água inicial são pré-aquecidas num pré-aquecedor.

[109] De modo geral, pode-se usar qualquer método conhecido na técnica de preparar dispersões de polímero termoplástico (poliolefínico ou de poliuretano). Como aqui definido, uma dispersão de poliuretano estável no armazenamento é qualquer dispersão de poliuretano tendo um tamanho médio de partícula menor que cerca de 5 microns. Dispersões de poliuretano que não são estáveis no armazenamento têm um tamanho médio de partícula maior que

cerca de 5 microns. Por exemplo, pode-se preparar uma dispersão apropriada misturando um pré-polímero de poliuretano com água e dispersando o pré-polímero na água suando um misturador. Alternativamente, pode-se preparar uma dispersão apropriada alimentando um pré-polímero num dispositivo de misturação estática juntamente com água, e dispersando a água e o pré-polímero no misturador estático. Métodos contínuos para preparar dispersões aquosas de poliuretano são conhecidos e podem ser usados em incorporações aqui divulgadas. As patentes U.S. nºs 4.857.565, 4.742.095, 4.879.322, 3.437.624, 5.037.864, 5.221.710, 4.237.264, e 4.092.286 descrevem processos contínuos úteis para preparar dispersões de poliuretano. Além disso, uma dispersão de poliuretano tendo uma elevada razão de fase interna pode ser preparada por um processo contínuo tal como se descreve na patente U.S. nº 5.539.021.

[110] Podem ser usados outros tipos de dispersões poliméricas aquosas em combinação com as dispersões poliolefínicas e de poliuretano úteis em incorporações aqui divulgadas. dispersões apropriadas úteis para misturar com dispersões de poliuretano incluem: dispersões de estireno/butadieno; dispersões de estireno/butadieno/cloreto de vinilideno; dispersões de estireno/acrilato de alquila; dispersões de etileno/acetato de vinila; látexes de poli(cloro propileno); látexes de copolímero de polietileno; látexes de copolímero de etileno/estireno; látexes de poli(cloreto de vinila); ou dispersões acrílicas, assim como compostos, e misturas dos mesmos.

[111] Em incorporações produtoras das dispersões de poliuretano, os tensoativos podem ser adicionados na

dispersão de poliuretano juntamente com antioxidantes, bactericidas, etc., quando a viscosidade é baixa e pode-se obter boa misturação. O agente estabilizador de dispersão pode ser então adicionado seguido por qualquer carga inorgânica, suficientemente devagar para garantir boa dispersão e evitar aglomeração/amontoamento da carga. Finalmente, pode-se adicionar o espessante para obter a viscosidade desejada. Acredita-se que a adição de estearato de amônio após a carga e a adição de espessante evita intumescimento da partícula de dispersão de poliuretano, resultando numa viscosidade menor durante a misturação.

Tensoativos formadores de espuma não-curada

[112] Os tensoativos úteis para preparar espumas não-curadas são aqui referidos como tensoativos formadores de espuma não-curada. Um tensoativo formador de espuma não-curada permite que o gás, comumente ar, usado na formação de espuma não-curada disperse homogênea e eficientemente na dispersão em espuma formulada. Preferivelmente, o tensoativo formador de espuma não-curada produz um produto de espuma compósita não como espuma de sabão.

[113] Incorporações da presente divulgação podem usar um tensoativo formador de espuma não-curada para promover a formação de uma dispersão estável e auxiliar na formação de espuma não-curada. A criação e estabilização da espuma não curada durante as etapas de formação de espuma não-curada e secagem podem ser executadas por adição de um tensoativo formador de espuma não-curada na dispersão aquosa da resina poliiolefínica quando inicialmente se cria a espuma não-curada. Além disso, se desejado, estes tensoativos também podem ser usados para melhorar umedecimento aquoso de espumas

secas. Tensoativos formadores de espuma não-curada apropriados podem ser selecionados de tensoativos catiônicos, não-iônicos e aniônicos. Em algumas incorporações, os tensoativos formadores de espuma não-curada podem incluir os agentes estabilizadores descritos acima.

[114] Em algumas incorporações, o tensoativo formador de espuma não-curada pode ser éteres de alquil celulose, éteres de hidroxialquil celulose, éteres de hidroxialquil alquil celulose, goma guar, goma xantana, e resinas de polioxietileno com peso molecular de pelo menos 20.000, ou combinações dos mesmos. Outros tensoativos formadores de espuma não-curada podem ser selecionados de tensoativos catiônicos, tensoativos aniônicos, ou tensoativos não-iônicos. Exemplos de tensoativos catiônicos incluem aminas quaternárias, sais de aminas primárias, sais de diaminas, e aminas etoxiladas. Exemplos de tensoativos não-iônicos incluem copolímeros em blocos contendo óxido de etileno, tensoativos de silicone, etoxilatos de alquil fenol, e etoxilatos de álcool secundário e linear de grupo alquila contendo mais que 8 átomos de carbono.

[115] Exemplos de tensoativos aniônicos incluem sulfonatos, carboxilatos, e fosfatos. Numa incorporação, os tensoativos aniônicos úteis na preparação da espuma não-curada a partir de dispersão aquosa podem ser selecionados de sais de ácidos carboxílicos e amidas de éster de ácidos graxos carboxílicos, preferivelmente ácidos graxos compreendendo de 12-36 átomos de carbono, por exemplo, ácido esteárico ou láurico, palmítico, mirístico, oléico, linoleico, ricinoleico, erúcico e similares.

[116] Em algumas incorporações, o tensoativo pode incluir

tensoativos anfóteros tais como aminopropionatos, sulfonatos anfóteros, betainas, anfóteros baseados em imidazolina, e sultainas, entre outros. Por exemplo, o tensoativo pode ser derivado de imidazolina e pode estar ou na forma de acetato (contendo sal) ou na forma de propionato (livre de sal). Exemplos de tensoativos anfóteros apropriados incluem tensoativos tais como lauramidopropil betaina, laurimino dipropionato de sódio, cocoamidopropil hidroxil sultaina, alquil éter hidroxipropil sultaina, capriloanfo hidroxipropil sulfonato de sódio, capriloanfo dipropionato de di-sódio, cocoanfo acetato de sódio, cocoanfo diacetato de di-sódio, cocoanfo propionato de sódio, octil imino dipropionato de di-sódio, cocoanfo hidroxipropil sulfonato de sódio, lauril imino dipropionato de di-sódio, estearoanfo acetato de sódio, e sebo imino dipropionato de di-sódio, entre outros. Também podem ser usados outros tensoativos anfóteros conhecidos na técnica.

[117] Numa incorporação, quando se desejar boa "qualidade têxtil" sensação como pano na espuma acabada, poder-se-á usar um derivado de ácido graxo saturado (por exemplo, o sal de ácido esteárico ou palmítico). Outros tensoativos aniônicos apropriados incluem sulfonatos de alquil benzeno, sulfonato de n-alcano secundário, sulfonatos de alfa-olefina, sulfonatos de óxido de dialquil difenileno, ésteres sulfossuccinatos, isotionatos, sulfatos de alquila (álcool) linear e sulfatos de álcool éter linear. Entenda-se que os tensoativos estabilizadores de espuma não-curada podem ou não ser diferentes daqueles usados para preparar a dispersão. Estes tensoativos servem tanto para assistir a formação de espuma não-curada como para ajudar a estabilizar a espuma

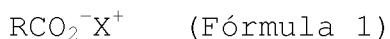
não-curada. Numa incorporação particular, o tensoativo pode ser selecionado de pelo menos um dentre mono-, di- e tri-alcanol amina (mono-, di- ou tri-etanol amina, por exemplo) de metal alcalino, e sais de amônio de sulfato de laurila, sulfatos de dodecilbenzeno, sulfatos de etoxi álcool, e isotionatos, o sal dibásico de N-octil decil sulfossuccinato, e misturas dos mesmos. Em outras incorporações, o agente estabilizador de espuma não-curada pode incluir celulose.

[118] Em algumas incorporações, o tensoativo formador de espuma não-curada, tal como descrito abaixo, pode conter de 0,01 a 10,0 por cento em peso de tensoativo formador de espuma não-curada, baseado no peso seco do polímero termoplástico. Em outras incorporações, a espuma não-curada pode conter de 0,02 a 3,0 por cento em peso de tensoativo formador de espuma não-curada, baseado no peso seco do polímero termoplástico; em outras incorporações, de 0,03 a 2,5 por cento em peso baseado no peso seco do polímero termoplástico; e em ainda outras incorporações, de 0,05 a 10,0 por cento em peso baseado no peso seco do polímero termoplástico. Em várias outras incorporações, o tensoativo formador de espuma não-curada pode estar presente na espuma não-curada numa quantidade variando de um limite inferior de 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, ou 0,05 por cento em peso baseado no peso seco do polímero termoplástico até um limite superior de 2,0, 2,5, 3,0, 4,0, 5,0, ou 10,0 por cento em peso baseado no peso seco do polímero termoplástico, em qualquer combinação de limites inferiores e superiores dados.

[119] Uma formulação de poliuretano apropriada para preparar espuma para uso em incorporações pode ser preparada a partir de uma dispersão de poliuretano e tensoativos

formadores e estabilizadores de espuma. Descobriu-se que usando uma seleção de tensoativos formadores e estabilizadores de espuma ou combinação dos mesmos, pode-se obter uma espuma de densidade menor mantendo, simultaneamente, propriedades desejadas de espuma tais como resistência à abrasão, tração, ruptura, e elongação (TTE), deformação por compressão, recuperação de espuma, resistência à umidade, tenacidade, e aderência ao substrato. Em algumas incorporações, espuma preparada a partir de uma dispersão em espuma não-curada pode ter uma densidade de 35 kg/m³ a 160 kg/m³; em outras incorporações de 40-150 kg/m³; em outras incorporações de 50-120 kg/m³; e em ainda outras incorporações de 60-80 kg/m³.

[120] Em incorporações selecionadas, os tensoativos formadores de espuma não-curada para preparar espumas de poliuretano podem ser escolhidos de tensoativos aniônicos, catiônicos e zwitteriônicos. Um exemplo de um tensoativo aniônico geralmente usado é lauril sulfato de sódio; entretanto, este tensoativo tem a desvantagem de pós-esponjamento na espuma produto final. Outros exemplos de tensoativo formador de espuma não-curada incluem sais de ácidos carboxílicos. Tais tensoativos podem ser representados pela fórmula geral:

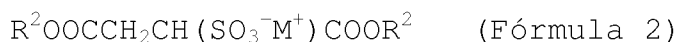


onde R representa grupo alquila linear ou ramificado de C₈-C₂₀, que pode conter um aromático, cicloalifático, ou heterociclo; e X é um contra-íon. Geralmente X é Na, K, ou uma amina, tais como NH₄⁺, morfolina, etanolamina, trietanolamina, e similares. Em algumas incorporações, R pode conter de 10 a 18 átomos de carbono, e de 12-18 átomos de

carbono em outras incorporações. O tensoativo pode conter uma pluralidade de espécies R diferentes, tal como uma mistura de sais de alquila de C_8 - C_{20} de ácidos graxos. Em algumas incorporações, o tensoativo é um sal de amônio, tal como estearato de amônio.

[121] A quantidade usada de tensoativos formadores de espuma não-curada, baseada no conteúdo de sólidos secos no tensoativo em relação aos sólidos de dispersão de poliuretano em partes por cem, pode ser, em algumas incorporações, de 1 a 15 partes de tensoativo seco por cem partes de dispersão de poliuretano; em outras incorporações, de 1 a 10 partes; e em ainda outras incorporações de 1 a 5 partes. É possível usar níveis mais elevados de tensoativos formadores de espuma não-curada e, ao mesmo tempo níveis reduzidos de tensoativos estabilizadores, mas não desejável devido ao aumento de adição de água. Além disso, níveis elevados de tensoativo têm outros efeitos prejudiciais sobre os compósitos de espuma tais como aumento de névoa e de enegrecimento.

[122] Outros tensoativos formadores de espuma não-curada úteis para produzir espumas de poliuretano podem basear-se em sais de ácidos sulfônicos, tais como sulfatos, tais como alquil benzeno sulfonatos, succinamatos, e sulfossuccinamatos. Outros sulfatos podem estar na classe de ésteres sulfossuccinatos que podem ser representados pela fórmula geral:



onde, em cada ocorrência R^2 é, independentemente, grupo alquila linear ou ramificado de C_6 - C_{20} , que pode conter um aromático ou cicloalifático, e M é um contra-íon. Geralmente, M é amônio ou um membro do Grupo 1A da Tabela Periódica, tais

como lítio, potássio, ou sódio. Em algumas incorporações, R^2 pode conter de 8 a 20 átomos de carbono, e em outras incorporações, de 10 a 18 átomos de carbono. Em cada ocorrência, o tensoativo pode conter espécies diferentes de R^2 . Em algumas incorporações, R^2 é uma amina. Em outras incorporações, o tensoativo é um sal de amônio ou um sal de sulfossuccinato de octadecila. Em algumas incorporações, usa-se de 0,01 a 20 partes de tensoativo seco por cem partes de dispersão de poliuretano; em outras incorporações, de 0,05 a 10 partes; já em outras incorporações, de 0,1 a 6 partes.

[123] Além dos tensoativos aniônicos dados acima, também podem ser usados tensoativos zwitteriônicos para melhorar esponjamento e/ou estabilidade de uma espuma não-curada de poliuretano. Os tensoativos zwitteriônicos incluem N-alquil betaínas, tais como os derivados do ácido beta alquil propiônico. Tais tensoativos pode ser representados pelas fórmulas gerais:



onde R^3 é um grupo alquila linear ou ramificado de C_6 a C_{20} , que pode conter um aromático ou um cicloalifático, e onde R^3 e M são tais como descrito acima. Quando usado, em algumas incorporações, pode-se usar de 0,01 a 5 partes de tensoativo zwitteriônico seco por cem partes de dispersão de poliuretano; e em outras incorporações, de 0,05 a 4 partes.

[124] Além dos tensoativos listados acima, podem ser usados outros tensoativos que não afetem prejudicialmente a formação e a estabilidade da espuma não-curada. Em particular podem ser usados tensoativos aniônicos, zwitteriônicos, ou

aniônicos adicionais em combinação com os tensoativos listados acima.

Aditivos

[125] Os polímeros, dispersões, espumas não-curadas, e espumas aqui divulgadas podem conter, opcionalmente, cargas em quantidades, dependendo da aplicação para a qual elas são designadas, variando de cerca de 2-100 por cento (base seca) do peso da resina termoplástica. Estes ingredientes opcionais podem incluir, por exemplo, carbonato de cálcio, dióxido de titânio em pó, partículas poliméricas, esferas ocas de vidro, fibras fibriladas, fibras poliméricas tais como monofilamentos de fibras curtas baseados em poliolefinas e similares. As espumas destinadas para uso nos artigos absorventes podem conter material absorvedor de líquido a granel, tal como fibra curta de algodão ou outra fibra de celulose uniformemente distribuída por toda a espuma polimérica.

[126] Os aditivos podem ser usados com os polímeros termoplásticos, agentes estabilizadores de dispersão, tensoativos formadores de espuma não-curada, ou cargas sem se afastar da abrangência da presente divulgação. Por exemplo, os aditivos podem incluir um agente umectante, tensoativos, agentes antiestáticos, agente antiespumante, antiaderente, pigmentos de dispersão em cera, agente neutralizador, espessante, compatibilizador, abrilhantador, modificador de reologia, biocida, fungicida, e outros aditivos conhecidos daqueles habilitados na técnica.

[127] Aditivos e adjuvantes podem ser incluídos em qualquer formulação compreendendo os polímeros termoplásticos. Aditivos apropriados incluem cargas, tais

como partículas orgânicas ou inorgânicas, incluindo argilas, talco, dióxido de titânio, zeólitos, metais em pó, fibras orgânicas e inorgânicas, incluindo fibras de carbono, fibra de nitreto de silício, rede ou fio de aço, e encordoamento de poliéster ou náilon, nanopartículas, argilas, etc.; agentes de pegajosidade, extensores de óleos, incluindo óleos parafínicos e naftalênicos; e outros polímeros naturais e sintéticos, incluindo outros polímeros de acordo com incorporações da invenção.

[128] As composições aqui divulgadas podem conter óleos de processamento, plastificantes, e auxiliares de processamento (coletivamente referidos como óleos de processamento). Óleos de processamento tendo uma determinada designação ASTM e óleos de processos naftênicos ou aromáticos são todos apropriados para uso. Em algumas incorporações, pode-se empregar de 0 a 150 partes de óleos de processamento por 100 partes de polímero total; em outras incorporações, de 0 a 100 partes; e já em outras incorporações se emprega de 0 a 50 partes de óleo por 100 partes de polímero total. Quantidades maiores de óleo de processamento podem tender a melhorar o processamento do produto resultante à custa de algumas propriedades físicas. Auxiliares de processamento adicionais incluem ceras convencionais, sais de ácidos graxos, tais como estearato de cálcio ou estearato de zinco, (poli)álcoois, incluindo (poli)glicol ésteres, e sais metálicos, especialmente sais de metal de Grupo 1 ou 2 ou derivados de sal de zinco dos mesmos.

[129] Composições, incluindo misturas termoplásticas, também podem conter antiozonizantes ou antioxidantes. Os antiozonizantes podem ser protetores físicos tais como

materiais cerosos que alcançam a superfície e protegem o termoplástico de oxigênio ou ozônio ou eles podem ser protetores químicos que reagem com oxigênio ou ozônio. Os protetores químicos apropriados incluem fenóis estirenados fenol butilado octilado, di(dimetil benzil)fenol butilado, p-fenilenodiaminas, produtos de reação butilados de p-cresol e di-ciclopentadieno (DCPD), antioxidantes polifenólicos, derivados de hidroquinona, quinolina, antioxidantes de difenileno, antioxidantes de tioéster, e misturas dos mesmos. Algumas denominações comerciais representativas de tais produtos são: antioxidante WINGSTAY™ S, antioxidante POLYSTAY™ 100, antioxidante POLYSTAY™ 100 AZ, antioxidante POLYSTAY™ 200, antioxidante WINGSTAY™ L, antioxidante WINGSTAY™ LHLS, antioxidante WINGSTAY™ K, antioxidante WINGSTAY™ 29, antioxidante WINGSTAY™ SN-1, e antioxidantes IRGANOX™. Em algumas aplicações, os antioxidantes e antiozonizantes usados serão preferivelmente não produtores de manchas e não migratórios.

[130] Para prover estabilidade adicional contra radiação UV, podem ser usados absorvedores de UV e estabilizadores de luz de aminas impedidas (HALS). Exemplos apropriados incluem TINUVIN™ 123, TINUVIN™ 144, TINUVIN™ 622, TINUVIN™ 765, e TINUVIN™ 780, obteníveis de Ciba Specialty Chemicals, e CHEMISORB™ T944, obtenível de Cytex Plastics, Houston TX, EUA. Pode-se adicionalmente incluir um ácido de Lewis com um composto HALS a fim de atingir superior qualidade de superfície, tal como divulgado na patente U.S. nº 6.051.681.

[131] Para algumas composições, podem ser empregados processos de mistura adicional para pré-dispersar os antioxidantes, antiozonizantes, negro de fumo, absorvedores

de UV, e/ou estabilizadores de luz para formar uma mistura-padrão, e formar, subseqüentemente, misturas poliméricas a partir daí.

[132] Agentes reticuladores apropriados (também referidos como agentes de cura ou de vulcanização) para uso aqui incluem compostos baseados em enxofre, baseados em peróxidos ou baseados em fenólicos. Exemplos dos materiais anteriores são encontrados na técnica, incluindo nas patentes U.S. nºs 3.758.643, 3.806.558, 5.051.478, 4.104.210, 4.130.535, 4.202.801, 4.271.049, 4.340.684, 4.250.273, 4.927.882, 4.311.628 e 5.248.729.

[133] Quando se usam pré-polímeros terminados por isocianato na fabricação de espumas hidrofílicas de poliuretano, pode ser vantajoso incorporar um agente reticulador no pré-polímero, ao contrário de tê-lo presente na composição de hidroxila que reagirá com a composição de isocianato/pré-polímero. Desta maneira, a introdução do agente reticulador pode facilitar a preparação de espuma com propriedades mecânicas atraentes. Reticuladores representativos apropriados para incorporação no pré-polímero são polióis de baixo peso molecular tendo, tipicamente, uma funcionalidade hidroxila média de 3 a 4, ou aminas de baixo peso molecular tendo tipicamente 3 ou 4 parcelas amina. Os reticuladores podem incluir glicerina, trimetilolpropano, e derivados alcoxilados de baixo peso molecular dos mesmos. Pode-se usar também etilenodiamina. Em algumas incorporações, tal agente reticulador pode estar presente numa quantidade de 0,1 a 5 por cento em peso; em outras incorporações, de 0,5 a 3 por cento em peso; e já em outras incorporações, de 1 a 3 por cento em peso baseado na quantidade total de poliéter

poliol, agente reticulador e modificadores de viscosidade opcionais que reagirão com o isocianato.

[134] Outros pré-polímeros podem incluir também um extensor de cadeia ou reticulador. Pode-se usar um extensor de cadeia para desenvolver o peso molecular do pré-polímero de poliuretano por reação do extensor de cadeia com a funcionalidade isocianato no pré-polímero de poliuretano, isto é, estender a cadeia do pré-polímero de poliuretano. Um extensor de cadeia ou reticulador apropriado é, tipicamente, um composto contendo hidrogênio ativo de baixo peso equivalente tendo cerca de 2 ou mais grupos hidrogênio ativo por molécula. Tipicamente, os extensores de cadeia têm 2 ou mais grupos hidrogênio ativo enquanto que os reticuladores têm 3 ou mais grupos hidrogênio ativo. Os grupos hidrogênio ativo podem ser grupos hidroxila, mercaptila, ou amino. Um extensor de cadeia de amina pode estar bloqueado, encapsulado, ou diferentemente tornado menos reativo. Outros materiais, particularmente água, podem funcionar para estender comprimento de cadeia e, portanto, podem ser extensores de cadeia.

[135] Extensores de cadeia de poliaminas podem ser selecionados de poliéteres terminados por amina tais como, por exemplo, JEFFAMINE® D-400 de Huntsman Chemical Company, aminoetil piperazina, 2-metil piperazina, 1,5-diamino-3-metil-pentano, isoforona diamina, etileno diamina, dietileno triamina, aminoetil etanolamina, trietileno tetra-amina, trietileno penta-amina, etanol amina, lisina em qualquer uma de suas formas estereoisoméricas e sais das mesmas, hexanodiamina, hidrazina e piperazina. Em algumas incorporações, pode-se usar o extensor de cadeia como uma

solução aquosa.

[136] Na formação de dispersões de poliuretano, pode-se empregar um extensor de cadeia numa quantidade suficiente para reagir com de zero a 100 por cento da funcionalidade isocianato presente no pré-polímero, baseado em um equivalente de isocianato reagindo com um equivalente de extensor de cadeia. Pode ser desejável permitir que água aja como um extensor de cadeia e reaja com parte ou com toda a funcionalidade isocianato presente. Opcionalmente, pode-se usar um catalisador para promover a reação entre um extensor de cadeia e um isocianato. Quando os extensores de cadeia tiverem mais que dois grupos hidrogênio ativo, eles também poderão funcionar simultaneamente como reticuladores.

[137] Composições termoplásticas de acordo com incorporações da invenção também podem conter cargas orgânicas ou inorgânicas ou outros aditivos, tais como, amido, talco, carbonato de cálcio, fibras de vidro, fibras poliméricas (incluindo náilon, raion, algodão, poliéster, e poliaramida), fibras metálicas, flocos ou partículas, silicatos expansíveis em camadas, fosfatos ou carbonatos, tais como argilas, mica, sílica, alumina, silicatos de alumínio ou fosfatos de alumínio, coque de carbono, fibras de carbono, nanopartículas incluindo nanotubos, volastonita, grafite, zeólitos, e cerâmicas, tais como carbetto de silício, nitreto de silício ou titânia. Agentes de acoplamento baseados em silano ou outros agentes de acoplamento também podem ser empregados para melhor ligação de carga.

[138] Exemplos de cargas convencionais incluem vidro moído, carbonato de cálcio, alumínio tri-hidratado, talco bentonita, trióxido de antimônio, caulim, poeira e cinzas, ou

outras cargas conhecidas. Um carregamento de carga apropriado, por exemplo, numa dispersão de poliuretano, pode ser de 0 a 200 partes de carga por 100 partes de sólidos de dispersão (pphds). Em algumas incorporações, as cargas podem ser carregadas numa quantidade menor que cerca de 100 pphds, e em outras incorporações numa quantidade menor que 80 pphds. A adição de cargas inorgânicas pode melhorar a produção do compósito de espuma através de velocidades de secagem mais rápidas na linha de produção porque a porcentagem de água a ser removida na secagem é menor.

[139] Opcionalmente, pode-se usar um agente umectante de carga. Um agente umectante de carga pode melhorar a compatibilidade da carga e das dispersões de poliuretano ou poliolefina. Os agentes umectantes úteis incluem sais fosfatos tal como hexametáfosfato de sódio. Pode-se incluir um agente umectante de carga numa concentração de pelo menos cerca de 0,5 pphds.

[140] Espessantes podem ser úteis para aumentar a viscosidade de dispersões de poliuretano e poliolefina. Por exemplo, espessantes apropriados incluem ALCOGUM™ VEP-II (denominação comercial de Alço Chemical Corporation) e PARAGUM™ 241 (denominação comercial de Para-Chem Southern Inc.). Outros espessantes apropriados podem incluir derivados de celulose tais como os produtos METHOCEL™ (denominação comercial de The Dow Chemical Company). Os espessantes podem ser usados em qualquer quantidade necessária para preparar uma dispersão de viscosidade desejada.

[141] Os agentes espessantes podem ser usados quando se deseja controlar a viscosidade da fase aquosa e facilitar o transporte e distribuição de cargas e fibras, por exemplo. As

cargas podem incluir argilas, terra diatomácea, carbonato de cálcio, e fibras minerais tal como volastonita; látexes aquosos tal como, por exemplo, um estireno/butadieno. Os agentes espessantes podem incluir produtos naturais tais como gomas xantana, ou agentes químicos tais como géis e polímeros de poliacrilamida. Outros aditivos incluem auxiliares de misturação e emulsificantes.

[142] Espumas hidrofílicas de poliuretano podem ser preparadas na ausência de um catalisador. Entretanto, se requerido, pode-se incorporar um catalisador na mistura aquosa/pré-polímero terminado por isocianato pré-misturando com a mistura aquosa ou alternativamente com o pré-polímero terminado por isocianato, mas depois, neste caso, apenas imediatamente antes de usá-lo na reação com a mistura aquosa. Quando requerido, adiciona-se o catalisador numa quantidade para modificar o tempo de cura do produto de reação e facilitar atingir os atributos desejados da espuma. Os catalisadores apropriados podem incluir bicarbonato de sódio, aminas terciárias, e compostos organometálicos. Outros catalisadores apropriados podem incluir n-metil morfolina, n-etil morfolina, trimetilamina, trietilamina, tetrametil butano diamina, trietilenodiamina, dimetilamino etanolamina, benzil dimetilamina, dilaurato de dibutil estanho e octoato estanoso.

[143] A fase aquosa também pode ser usada para introduzir outras substâncias, tais como óleos graxos e aditivos funcionais, além de fibras e cargas quando se desejar modificar propriedades físicas do polímero resultante. Também podem estar presentes fragrâncias ou perfumes ou outras substâncias tais que possam ser detectadas pelo cheiro quando

for requerido na aplicação final. Se a aplicação final requerer um polímero que tenha algumas propriedades ativas fisiológicas, a fase aquosa também poderá ser usada para introduzir moléculas ativas tais como, por exemplo, pesticidas, inseticidas, herbicidas, chamarizes, feromônios, substâncias promotoras ou reguladoras de crescimento ou nutrientes para animais ou plantas. Se o polímero resultante for para ser usado em aplicações finais onde se requerem propriedades elétricas ou luminescentes, a mistura aquosa poderá ser usada para introduzir eletrólitos a fim de tornar o polímero eletrocondutor, ou aditivos fluorescentes ou fosforescentes a fim de tornar o polímero luminescente. Embora, geralmente, tais substâncias adicionais sejam introduzidas via fase aquosa, o pré-polímero terminado por isocianato também pode ser utilizado da mesma maneira quando nenhuma reação ou condições adversas de processo predominarem.

[144] Embora opcionais para os propósitos da presente invenção, alguns componentes podem ser muito vantajosos para durabilidade e estabilidade de produto durante e após o processo de fabricação. Por exemplo, a inclusão de antioxidantes, biocidas, e preservativos pode ser muito vantajosa em algumas incorporações.

Preparação de espuma não-curada

[145] Para preparar espumas não-curadas provenientes das dispersões descritas acima, usa-se, geralmente, um agente gasoso formador de espuma não-curada. Exemplos de agentes formadores de espuma não-curada apropriados incluem: gases e/ou misturas de gases tais como, por exemplo, ar, dióxido de carbono, nitrogênio, argônio, hélio. Tipicamente, os agentes

formadores de espuma não-curada são adicionados por introdução de um gás acima da pressão atmosférica numa dispersão para formar uma espuma não-curada homogênea por forças de cisalhamento mecânico durante um tempo de permanência pré-determinado. Na preparação de espumas não-curadas, todos os componentes da dispersão podem ser misturados e depois se mistura o gás com a mistura dos componentes, usando um equipamento tal como um aparelho formador de espuma OAKES™, COWIE & RIDING™, ou FIRESTONE®.

[146] As espumas não-curadas podem ser preparadas a partir de misturas de dispersão/tensoativo/aditivos opcionais usando um método mecânico tal como um processo de mistura mecânica de alto cisalhamento em condições atmosféricas para arrastar ar ou outros gases na fase aquosa da dispersão ou opcionalmente injetar gás no sistema durante a mistura. A quantidade de ar ou outro gás (onde um gás além ou diferente de ar é desejável) que pode ser incorporado na espuma não-curada pode compreender pelo menos 80% em volume numa incorporação, pelo menos 85% em volume noutra incorporação, e pelo menos 90% em volume da espuma não-curada resultante em ainda outra incorporação. Inicialmente, misturam-se todos os componentes a serem usados na produção da espuma não-curada com agitação suave para evitar arraste de ar.

[147] Quando todos os ingredientes estiverem bem misturados, a mistura poderá ser exposta a mistura mecânica de alto cisalhamento. Durante esta etapa, a viscosidade de massa da mistura pode aumentar quanto mais ar for aprisionado dentro da fase aquosa contínua até se formar uma espuma não-tratada firme incapaz de escoar. O tempo de mistura necessário para se obter uma espuma não-curada com

a densidade desejada pode variar com a quantidade e tipo de tensoativo estabilizador de espuma não-curada e com a quantidade de cisalhamento mecânico. Qualquer dispositivo de mistura mecânica capaz de aprisionar ar numa dispersão aquosa espessada, tal como um misturador manual/misturador de cozinha, misturador Hobart equipado com um chicote de arame, ou, em larga escala se pode usar um espumante duplo COWIE-RIDING™ (Cowie Riding Ltd.). Os espumantes comerciais também podem permitir que se injete ar na cabeça de mistura de alto cisalhamento para se obter uma espuma não-curada de densidade muito baixa (menos que 50 g/L).

[148] Pode-se medir a densidade de espuma não-curada, por exemplo, extraindo amostras da espuma não-curada em copos de peso e volume pré-determinados, pesando o copo cheio de espuma não-curada e depois calculando a densidade da amostra. Em espumantes comerciais, o ar pode ser diretamente adicionado na cabeça de mistura para assistir no desenvolvimento de espuma não-curada de baixa densidade. A velocidade do dispositivo formador de espuma não-curada pode ser aumentada ou diminuída a fim de se atingir uma densidade de espuma não-curada. Numa incorporação, a densidade de espuma não-curada pode estar numa faixa de cerca de 0,04 a 0,15 g/cm³, e de cerca de 0,07 a 0,10 g/cm³ em outra incorporação. Em outras incorporações, a densidade de espuma não-curada pode ser de 0,05 g/cm³ a 0,09 g/cm³. Uma vez obtida a densidade desejada da espuma não-curada, a espuma não-curada pode ser espalhada sobre um substrato antes da conversão da espuma não-curada em espuma curada.

[149] Espumas de espumas não-curadas compreendendo os polímeros também podem ser formadas tal como divulgado no

pedido de patente PCT, PCT/US2004/027593, depositado em 25 de agosto de 2004, e publicado como WO 2005/021622. Em outras incorporações, os polímeros podem ser reticulados, preferivelmente após formação da espuma, por qualquer meio conhecido, tais como o uso de peróxido, feixe eletrônico, silano, azida, radiação gama, radiação ultravioleta, ou outras técnicas de reticulação. Os polímeros também podem ser modificados quimicamente, tal como por enxertio (por exemplo por uso de anidrido maleico (MAH), silanos ou outro agente de enxertio), halogenação, aminação, sulfonação, ou outra modificação química.

Etapas de secagem e recuperação

[150] Numa incorporação, a espuma pode ser preparada a partir de uma espuma não-curada removendo pelo menos uma porção do elemento líquido/aquoso da espuma não-curada preparada tal como aqui divulgado. Em outras incorporações, a espuma pode ser preparada a partir de uma espuma não-curada removendo a maior parte do elemento líquido/aquoso da espuma não-curada. Já em outras incorporações, a espuma pode ser preparada removendo substancialmente todo o elemento líquido/aquoso. Em várias incorporações, pode-se remover mais que 30 por cento em peso, mais que 50 por cento em peso, mais que 80 por cento em peso, mais que 90 por cento em peso, mais que 95 por cento em peso, mais que 98 por cento em peso, ou mais que 99 por cento em peso do elemento líquido/aquoso. O meio através do qual se remove a porção líquida pode ser selecionado para minimizar a quantidade de colapso de volume de espuma não-curada. Numa incorporação, as espumas não-curadas podem ser secas e convertidas em espumas aquecendo num forno de secagem de ar forçado, em temperaturas

selecionadas para secagem ótima. Numa incorporação, a espuma não-curada pode ser aquecida numa temperatura entre 60°C e 120°C.

[151] Quando a natureza da resina termoplástica permite, o processamento pode ser executado na máxima temperatura possível para remover água tão rapidamente quanto possível da espuma não-curada sem destruir a viscosidade das partículas de resina poliolefínica na superfície das bolhas da espuma não-curada ou causar colapso significativo (por exemplo, mais que 75-80 por cento em volume) da espuma não-curada parcialmente seca. Noutra incorporação, a temperatura de secagem pode ser selecionada de modo a não ultrapassar a temperatura de ponto de fusão das fibras termoplásticas. Numa incorporação, pode ser desejável secar a espuma não-tratada numa temperatura que se aproxima mas não ultrapasse a faixa de fusão da resina termoplástica, Em outra incorporação, pode ser desejável atingir uma temperatura onde as regiões amorfas na resina termoplástica comecem a coalescer durante pseudo-reticulação com as fibras e evite ou pelo menos minimize colapso da espuma não-curada antes da espuma tornar-se completamente seca em sua forma e dimensão finais e pelo menos 95 por cento em peso da água na espuma não-curada ter sido eliminada. Em algumas incorporações, a espuma "seca" resultante pode ter uma densidade de cerca de 0,025 a 0,5 g/cm³; em outras incorporações de 0,05 a 0,3 g/cm³; em outras incorporações de 0,02 a 0,07 g/cm³; e já em outras incorporações de 0,03 a 0,05 g/cm³. Em outras incorporações, as espumas podem ter uma densidade dentro dos limites da faixa de 0,03 g/cm³ a 0,06 g/cm³.

[152] Algumas incorporações da espuma seca podem ter uma

espessura média variando de cerca de 0,5 mm a 300 mm; em outras incorporações de cerca de 1 mm a 6 mm; e em outras incorporações ainda, de 0,01 cm a 2,5 cm. Outras incorporações da espuma seca podem ter uma espessura média variando de cerca de 0,05 cm a 2,0 cm; e em outras incorporações ainda, de 1 cm a 1,5 cm. Artigos compreendendo incorporações da espuma seca podem incluir pelo menos uma camada de espuma tendo uma espessura média variando de 0,1 cm a 2,5 cm; em outras incorporações de 0,5 cm a 2 cm; e em outras incorporações ainda, de 1,0 cm a 1,5 cm. Em algumas incorporações, duas ou mais espumas podem ser laminadas umas às outras; em várias incorporações, as duas ou mais espumas podem ter a mesma densidade ou densidades diferentes, tamanhos de células iguais ou diferentes, ou estruturas iguais ou diferentes (fibriladas, de células abertas, de células fechadas, etc.). Espumas de células abertas têm células ou poros interconectados, enquanto que espumas de células fechadas não têm células ou poros interconectados. Em outras incorporações, uma ou mais espumas podem ser laminadas a um substrato, tal como película.

[153] A secagem da espuma não-curada para formar a espuma desejada da divulgação pode ser executada em modo contínuo ou por batelada. Para a secagem podem ser empregados dispositivos incluindo, por exemplo, fornos convencionais de secagem por ar forçado ou grupos de lâmpadas de aquecimento por infravermelho, ou dispositivos dielétricos de aquecimento, por exemplo, fontes geradoras de energia em frequências de rádio (operadas tipicamente em bandas de frequências permitidas na faixa entre 1-100 MHz) e microondas (operadas tipicamente em bandas de frequências permitidas na

faixa entre 400 e 2500 MHz), revestindo um túnel ou câmara na qual a espuma não-curada pode ser colocada ou transportada de modo contínuo. Pode-se usar uma combinação de tais fontes de energia para secagem, aplicadas simultaneamente ou seqüencialmente, para secar uma espuma não-curada para formar uma espuma curada (estável). Numa incorporação, a secagem inclui o uso simultâneo de um dispositivo dielétrico e um forno de secagem por ar forçado. Para espuma estável tendo uma espessura de cerca de 0,25 a 0,6 cm, a secagem pode ser atingida tão rapidamente quanto 45 a 90 segundos quando se opera o forno de ar forçado em aproximadamente 75°C e um gerador de frequência de rádio aquece a espuma não-curada até uma temperatura interna de cerca de 45 a 50°C. A temperatura da operação de secagem pode ser selecionada de acordo com a natureza e a faixa de fusão da resina poliolefínica (determinada por DSC) empregadas para preparar a espuma estável. As bandas de frequências dielétricas de aquecimento, permitidas para uso industrial em vários países estão apontadas em maiores detalhes na referência "Foundations of Industrial Applications of Microwave and Radio Frequency Fields", Rousy, G. e Pierce, J.A. (1995).

[154] Numa incorporação, a estrutura absorvedora (a espuma estável) pode ter uma morfologia não-celular fibrilada. Quando aqui usado, uma "morfologia não-celular fibrilada" refere-se a uma espuma tendo uma morfologia não-celular aleatória aberta composta de ou tendo fibrilas ou filamentos como filetes. A morfologia não-celular fibrilada pode, por exemplo, ser não-uniforme e não-repetida, tal como onde as fibrilas formam uma teia como um não tecido fibroso e onde a maior parte das hastes não estão interconectadas.

[155] Noutras incorporações, as espumas aqui divulgadas podem ser espumas de células abertas, nas quais o tamanho de célula da maioria das células da espuma varia entre cerca de 5 e cerca de 1000 micrometros. Em outras incorporações, a espuma pode se caracterizar por ter a maioria de suas células tendo forma substancialmente elipsoidal.

[156] As espumas aqui descritas podem aderir num substrato. Em algumas incorporações, a força adesiva entre a espuma e o substrato pode ser de 0,1 lb_f/in (libra-força por polegada) ou maior. Em outras incorporações, a força adesiva entre a espuma e o substrato pode ser de 0,15 lb_f/in ou maior; e já em outras incorporações de 0,2 lb_f/in ou maior.

Outras espumas

[157] Outras espumas que podem ser usadas em incorporações aqui divulgadas podem incluir espumas baseadas em celulose naturais e sintéticas, incluindo materiais feitos de materiais de plantas naturais, compreendendo algodão, madeira, e outras fibras naturais. Em outras incorporações, podem ser usadas espumas formadas a partir de dispersões base-água formadas de polímeros acrílicos, de borracha de estireno/butadieno (SBR), de acetato de vinila, de poli(álcool vinílico), de uretano, de cloreto de vinila, de cloreto de vinilideno, ou de acrilonitrila. Já em outras incorporações, as espumas podem incluir espumas de látex ou esponjas naturais.

Substrato têxtil

[158] Substratos que podem ser usados em incorporações das estruturas compósitas aqui divulgadas podem incluir não-tecidos, não-tecidos elásticos, e não-tecidos macios. Panos não-tecidos são aqueles que não são nem tecidos nem

entrelaçados. Tipicamente, fabricam-se não-tecidos unindo pequenas fibras na forma de uma folha ou teia, e depois ligando-as mecanicamente, com um adesivo, ou termicamente. Em outras incorporações, os substratos podem incluir panos ou outros têxteis, películas porosas, e outros não-tecidos, incluindo substratos revestidos. Em determinadas incorporações, o substrato pode ser um têxtil macio, tal como um não-tecido macio ou elástico, tal como, px, uma poliolefina elastomérica ou poliuretano. Tecidos e/ou malhas feitas com fibras de microdenier também podem prover o desempenho desejado de substrato.

[159] Em algumas incorporações, os não-tecidos podem ser baseados em fibras poliolefinas de monocomponente, tal como polietileno. Em outras incorporações, podem ser usadas fibras de dois componentes, por exemplo, onde o núcleo baseia-se num polipropileno e o invólucro pode se basear em polietileno. Deve-se entender que as fibras usadas em incorporações da estrutura compósita podem ser contínuas ou descontínuas, tal como fibras curtas.

[160] Descreve-se um exemplo de um não-tecido macio apropriado em WO2005111282A1, divulgando um material não-tecido tendo uma resistência à abrasão/felpas menor que $0,5 \text{ mg/cm}^2$, e uma rigidez à flexão menor ou igual a $0,043 \times \text{peso-base} - 0,657 \text{ mN} \cdot \text{cm}$. O material não-tecido pode ter um peso-base maior que 15 g/m^2 , um limite de resistência à tração na direção de máquina (MD) de mais que 25 N/5 cm em MD (num peso-base de 20 g/m^2), e uma área de consolidação menor que 25%. Em outras incorporações se pode fabricar um pano não-tecido spunbond usando fibras tendo um diâmetro numa faixa de 0,1 a 50 denier.

[161] Descreve-se um exemplo específico adicional de um não-tecido macio apropriado em WO2005111291A1, divulgando um material não-tecido tendo uma resistência à abrasão/felpas menor que $0,7 \text{ mg/cm}^2$, e uma rigidez à flexão menor que $0,15 \text{ mN}\cdot\text{cm}$. O material não-tecido pode ter um peso-base maior que 15 g/m^2 , um limite de resistência à tração de mais que 10 N/5 cm em MD e de 7 N/5 cm na direção transversal (CD) (num peso-base de 20 g/m^2), e uma área de consolidação menor que 25%. Em outras incorporações se pode formar uma fibra de 0,1 a 50 denier, proveniente de uma mistura polimérica que inclui (a) de 40 por cento em peso a 80 por cento em peso da mistura polimérica de um primeiro polímero que é um interpolímero homogêneo de etileno/ α -olefina tendo (1) um índice de fusão de 1 a 1000 g/10 minutos, e (2) uma densidade de 0,87 a 0,95 g/cm^3 , e (b) de 60 a 20 por cento em peso, de um segundo polímero que pode ser um homopolímero de etileno ou um interpolímero de etileno/ α -olefina tendo (1) um índice de fusão de 1 a 1000 g/10 minutos, e (2) uma densidade que é pelo menos $0,1 \text{ g/cm}^3$ maior que a densidade do primeiro polímero. Polímeros homogêneos de etileno/ α -olefina são aqueles tendo um índice de amplitude de distribuição de composição (CDBI) de pelo menos cerca de 70% em algumas incorporações, de pelo menos cerca de 80% em outras incorporações, e tão elevado quanto 100%, em ainda outras incorporações. Define-se aqui CDBI tal como descrito na patente U.S. nº 5.246.783 e WO 93/04486, usando o aparelho descrito na patente U.S. nº 5.008.204.

[162] Adicionalmente, também pode ser utilizada uma teia tendo propriedades físicas semelhantes às aquelas acima descritas. A estrutura de teia pode ser formada de fibras,

filamentos ou fios individuais que se entrelaçam, mas não de uma maneira identificável. Teias ou panos não-tecidos têm sido formados a partir de vários processos tais como processos de teia de expansão sob fusão, spunbond, eletro-torção, e cardada ligada. O peso-base dos não-tecidos pode variar de 15 a 500 g/m² em algumas incorporações; em outras incorporações de 20 a 250 g/m²; e já em outras incorporações, de 25 g/m² a mais que 150 g/m².

[163] Em algumas incorporações podem ser usados não-tecidos elásticos tais como descritos na patente U.S. nº 6.994.763. O não-tecido elástico pode basear-se em fibras de dois componentes, onde o componente de núcleo pode ser um polímero elastomérico e o componente de revestimento pode ser uma poliolefina. O não-tecido pode ter um peso-base variando de 15 g/m² a 500 g/m² e pode ser produzido por tecnologia spunbond que tem capacidade para bicomponentes. Exemplos representativos de elastômeros obteníveis comercialmente para o componente de núcleo da fibra de dois componentes podem incluir os seguintes polímeros: polímeros KRATON®, polímeros ENGAGE™, elastômeros VERSIFY™, copolímeros em blocos olefínicos INFUSE™, elastômeros poliolefínicos VISTAMAXX™, polímeros VECTOR™, materiais elastoméricos de poliuretano ("TPU"), elastômeros de poliéster, e copolímeros em blocos heterofásicos. Materiais representativos para o componente de revestimento podem incluir homopolímeros e copolímeros baseados em poliolefinas. Os polímeros poliolefínicos podem incluir homopolímero de polipropileno, copolímeros aleatórios de polipropileno, copolímeros de impacto de polipropileno, e polietilenos. Em algumas incorporações, os polietilenos podem ter uma densidade variando de 0,925 g/cm³ a 0,965 g/cm³.

[164] Em outras incorporações, não-tecidos elásticos apropriados podem ser formados a partir de um ou mais polímeros "elastoméricos". De modo geral, o termo "elastomérico" refere-se a polímeros que, quando submetidos a um alongamento, deformam ou esticam dentro de seu limite elástico. Por exemplo, panos spunbond formados de filamentos elastoméricos têm, tipicamente, uma elongação recuperável média quadrática de pelo menos cerca de 75% baseada nos valores de elongação recuperável de direção de máquina e de direção transversal do pano após elongação de 30% do pano e uma tração. Vantajosamente, panos spunbond formados de filamentos elastoméricos têm, tipicamente, uma elongação recuperável média quadrática de pelo menos cerca de 65% baseada nos valores de elongação recuperável de direção de máquina e de direção transversal do pano após elongação de 50% do pano e uma tração.

[165] Em algumas incorporações, os substratos podem incluir teias tecidas, entrelaçadas, e fibrosas não-tecidas. Em outras incorporações, os substratos mencionados acima podem ser revestidos com as dispersões poliolefínicas e de poliuretano mencionadas acima para formar substratos revestidos com poliolefina ou poliuretano úteis em incorporações das estruturas compósitas aqui divulgadas.

[166] Em outras incorporações, podem ser utilizadas películas perfuradas como uma ou mais camadas dos laminados ou estruturas compósitas aqui descritas. O uso de películas perfuradas pode aumentar a resistência da estrutura. Adicionalmente, as películas perfuradas podem prover uma sensação apropriada para aplicações que não requeiram contato com a face ou outra película sensível.

[167] Descrições de películas perfuradas podem ser encontradas em WO200080341A1 e nas patentes U.S. nºs 3.929.135 e 4.324.246. Películas perfuradas podem incluir películas poliméricas finas com pequenas aberturas espaçadas uniformemente através da largura da película. As películas perfuradas são comumente empregadas para uso em artigos absorventes e não-absorventes de contato com o corpo tais como fraldas infantis, artigos de incontinência em adultos, absorventes femininos ou forros de calcinhas, panos de limpeza facial, panos de limpeza do corpo, artigos de vestuário, lençóis hospitalares e similares.

[168] Em outras incorporações, as estruturas compósitas aqui descritas podem incluir substratos revestidos com dispersões de poliuretano e/ou dispersões poliolefínicas. tais como acima descritas, ou revestimentos semelhantes para aumentar a durabilidade do substrato e melhorar a maciez.

[169] Os substratos não-tecidos usados nas estruturas compósitas podem incluir fibras de um e dois componentes rendo um peso-base variando de 15 a 500 g/m² em algumas incorporações; em outras incorporações de 20 a 250 g/m²; em algumas incorporações de 15 g/m² a 150 g/m² ou maior; e um peso-base variando de 25 a 60 g/m² em outras incorporações. Pode-se determinar o peso-base medindo o peso de uma área conhecida de pano. Por exemplo, pode-se determinar o peso-base de acordo com ASTM D 3776.

[170] Em outras incorporações, as estruturas compósitas aqui descritas podem ser formadas de um substrato tendo uma perda de abrasão menor que 0,7 mg/cm²; em outras incorporações de menor que 0,6 mg/cm²; e já em outras incorporações menor que 0,5 mg/cm². Perda de abrasão, ou a

quantidade de felpas gerada durante abrasão, podem ser medida pelo teste de atrito. Executa-se o teste de atrito esfregando lixa de granulação definida através da superfície da amostra com uma força controlada. Pesa-se a amostra antes e após o teste e se mede a perda de peso para determinar a quantidade de felpa formada e removida da superfície pela lixa.

Artigos

[171] Estruturas compósitas formadas provenientes de um ou mais dos substratos descritos acima, incluindo substratos de espuma e pano podem ter um balanço de maciez, peso, resistência à felpa, propriedades de firmeza, resiliência, volume e outras. Numa incorporação, a estrutura compósita pode incluir um substrato de não-tecido, um substrato de espuma, ou combinações dos mesmos. Em algumas incorporações, o substrato pode ser revestido, impregnado, ou misturado com um fluido, tal como uma solução baseada em tensoativo suave, ou com um sólido, tal como uma carga.

[172] Em outras incorporações, estruturas compósitas podem incluir pelo menos uma camada de substrato e pelo menos uma camada de espuma de células abertas. O substrato pode incluir não-tecidos, panos, e similares. A incorporação de espumas de células abertas com um substrato (por exemplo, não-tecidos, panos, etc.) em panos de limpeza ou outros artigos pode conferir maciez, firmeza, resiliência, e volume ao artigo. A firmeza e volume adicionais podem ser obtidos melhorando e/ou mantendo, ao mesmo tempo, a sensação superficial pré-existente desejada, do substrato sozinho. A incorporação da espuma de células abertas também pode aumentar o volume disponível de espaço vazio e/ou área superficial para a inclusão e liberação de agentes ativos

quando se compara com a camada de pano ou de não-tecido sozinha.

[173] Em outras incorporações, estruturas compósitas podem incluir uma camada de espuma de células abertas, uma camada de substrato, e opcionalmente pelo menos um tensoativo de limpeza, agente ativo, ou carga melhoradora. Incorporações da estrutura compósita podem exibir uma combinação desejada de propriedades de desempenho, incluindo elevada maciez e elevada firmeza, e/ou excelente resistência à abrasão superficial. A estrutura compósita de elevada firmeza macia pode ser útil para aplicações descartáveis e semidescartáveis referentes aos mercados de cuidado pessoal, médico, de transporte e doméstico. A estrutura compósita também pode ser capaz de liberar agentes ativos úmidos e agentes ativos secos requerendo umedecimento para aplicações médicas, de limpeza ou de polimento.

[174] Em outras incorporações, a estrutura compósita pode incluir uma camada-substrato impermeável. Por exemplo, uma película termoplástica ou camada de papel impregnada com termoplástico pode prover uma barreira entre camadas da estrutura compósita. Camadas-substrato impermeáveis podem ser usadas vantajosamente onde se usa um lado da estrutura para liberar agentes ativos úmidos ou secos, e onde se usa um segundo lado para permanecer livres dos agentes ativos úmidos ou secos. Por exemplo, EP0951228 divulga o uso de uma camada impermeável numa almofada tendo cabos que podem ser usados para aplicações de removedor de esmalte de unha (acetona) limitando, ao mesmo tempo, contato da pele com o removedor de esmalte. Camadas impermeáveis também podem ser usadas vantajosamente onde se deseja a formação de um pano de

limpeza úmido/seco.

[175] As estruturas compósitas aqui divulgadas podem ser usadas para panos de limpeza para contato com a pele, e podem incluir agentes ativos úmidos e/ou secos. As estruturas compósitas aqui divulgadas também podem ser usadas em outras aplicações incluindo panos de limpeza infantis, panos de limpeza para as mãos, limpadores de superfícies duras para uso doméstico, e panos de limpeza industriais.

[176] Maciez melhorada ou uma sensação mais próxima de tecido também é desejável em aplicações além de panos de limpeza de pele. Estas aplicações podem incluir, mas não se limitam a, almofadas aplicadoras, panos de polimento, de limpeza médica, material de transporte/embalagem para componente sensíveis, e uma almofada de aplicação para medicamentos tópicos. Adicionalmente, estes artigos podem ser usados como um meio para o armazenamento temporário de quantidades medidas de materiais líquidos.

[177] As espumas e/ou revestimentos acima (dispersões e/ou espumas não-curadas) podem ser usados em combinação com os substratos (espumas e/ou panos) igualmente definidos acima. Tecnologias/processos seguintes podem ser usados na fabricação destas várias combinações. Métodos abaixo descritos são típicos e descrições detalhadas das técnicas podem ser encontradas em textos-padrão.

[178] Numa incorporação, um substrato (espumas e/ou panos) pode ser contatado com um fluido, tal como um composto ativo abaixo descrito, para formar uma estrutura compósita. A estrutura compósita resultante pode ter propriedades desejadas, tais como peso-base, rigidez, coeficiente de atrito, e resistência a felpas.

[179] Em algumas incorporações, as estruturas compósitas podem ser formadas por revestimento por extrusão. A espuma não-curada, tal como uma espuma não-curada de poliolefina, ou uma espuma úmida, tal como uma espuma de poliuretano, pode ser extrudada diretamente sobre o substrato desejado. Pode-se aplicar um segundo substrato no topo da espuma não-curada ou espuma. Quando necessário, as camadas podem ser repetidas. O compósito intercalado pode então ser aquecido para secar a espuma e para aderir as camadas umas às outras.

[180] Em outras incorporações, as estruturas compósitas podem ser formadas por aderência de carepa na superfície dos cilindros de laminação (lâmina raspadora). A espuma não-curada ou espuma úmida pode ser aplicada numa esteira contínua de substrato usando uma lâmina raspadeira a uma altura fixa acima do substrato. Espuma úmida alimentada continuamente num lado da lâmina cria uma reserva constante de material. O substrato em movimento abaixo da lâmina puxa esta reserva de material com a espessura de revestimento resultante a ser fixado pela altura de lâmina. Camadas de substrato ou espuma podem ser adicionadas quanto for requerido. A estrutura resultante pode então ser seca para remover umidade e auxiliar na aderência.

[181] Em outras incorporações, as estruturas compósitas podem ser formadas por laminação adesiva. A espuma seca pode ser laminada adesivamente sobre o substrato desejado.

[182] Em outras incorporações, as estruturas compósitas podem ser formadas por revestimento por aspersão. A espuma não-curada ou espuma úmida pode ser aspergida sobre o substrato de desejado e subseqüentemente secada.

[183] Em outras incorporações, as estruturas compósitas

podem ser formadas por revestimento de cortina. A espuma não-curada ou espuma úmida pode ser aplicada via deposição direta sobre uma esteira ou substrato móvel. Controla-se a espessura de revestimento pela taxa de alimentação de espuma não-curada ou espuma úmida e pela velocidade do substrato abaixo da cortina de revestimento.

[184] Em outras incorporações, as estruturas compósitas podem ser formadas por aplicação em batelada. A espuma não-curada ou espuma úmida pode ser aplicada manualmente numa superfície de substrato. A superfície pode então ser nivelada usando uma lâmina de faca e barras dosadoras de espessura desejada. A faca move-se através das barras dosadoras removendo espuma úmida da superfície criando uma altura uniforme.

[185] Em outras incorporações, pode ser desejável formar um artigo tendo duas ou mais camadas de espuma. Em algumas incorporações, as camadas de espuma podem ser de mesma densidade ou de densidades diferentes. Em outras incorporações as duas ou mais camadas de espuma pode ser laminadas.

[186] Técnicas de processamento adicionais podem incluir termoformação, gravação em relevo, hidro-interligação, fixação por ar, exposição a calor infravermelho, e adição de fibras de superfície, tais como técnicas de floculação.

[187] As estruturas compósitas resultantes podem ter uma ou mais propriedades físicas desejadas. Em algumas incorporações, as estruturas compósitas resultantes podem ter uma combinação vantajosa das propriedades físicas desejadas.

[188] Em algumas incorporações, a estrutura compósita pode ser formada de substratos tendo um peso-base de 15 a 500

g/m². Em outras incorporações, a estrutura compósita pode ser formada de substratos tendo um peso-base de 20 a 250 g/m²; de 20 a 80 g/m² e de 25 a 50 g/m² já em outras incorporações. Pode-se determinar o peso-base medindo o peso de uma área conhecida de pano, onde a área não seja menor que 50 mm². Por exemplo, pode-se determinar o peso-base de acordo com ASTM D 3776.

[189] Em algumas incorporações, as estruturas compósitas podem ser formadas incorporando um líquido, tal como um ativo, com um substrato de espuma. Em outras incorporações, as estruturas compósitas podem incluir uma ou mais camadas de espuma. Em algumas incorporações, as espumas e substratos de espuma podem ter uma densidade de 0,025 a 0,1 g/cm³, e de 0,05 a 0,1 g/cm³ em outras incorporações. Pode-se medir a densidade de espuma pesando uma amostra espuma seca de dimensões conhecidas (volume).

[190] Em algumas incorporações, as estruturas compósitas podem ter um coeficiente de atrito pelo sistema de avaliação de Kawabata (KES) variando de 0,1 a 1,0 MIU. Em outras incorporações, as estruturas compósitas podem ter um coeficiente de atrito por KES variando de 0,3 a 1,0 MIU; de 0,4 a 0,9 MIU em outras incorporações; e já em outras incorporações de 0,5 a 0,8 MIU. Em algumas incorporações, a estrutura compósita pode ter uma rugosidade superficial por KES, quer na direção de máquina como na direção transversal, menor que 4,0 microns. Em outras incorporações, a estrutura compósita pode ter uma rugosidade superficial por KES, quer na direção de máquina como na direção transversal, menor que 3,5 microns; em outras incorporações menores que 3,25 microns; e já em outras incorporações menor que 3,0 microns.

Valores de propriedades superficiais (resistência/arrasto/atrito) e de contorno superficial (rugosidade) são determinados usando um analisador de superfície KES-FB4, onde se aplica na amostra uma carga de tensão de 20 gf/cm. MIU é uma medida do coeficiente de atrito numa escala de 0 a 1, onde um valor de MIU maior corresponde a um atrito ou resistência e arrasto maiores. Com respeito à rugosidade superficial por KES, medida em microns, um valor maior corresponde a uma superfície geometricamente mais rugosa.

[191] Em algumas incorporações, as estruturas compósitas podem ter resiliência por compressão pelo sistema de avaliação de Kawabata (KES) de 30% a 50%. Em outras incorporações, as estruturas compósitas podem ter resiliência por compressão pelo sistema de avaliação de Kawabata (KES) variando de 35% a 45%; e já em outras incorporações de 37% a 43%. Determina-se a resiliência por compressão por KES usando um analisador de compressão KES-FB3, medida aplicando uma carga variável de 0-10 gf/cm² numa área de 2 cm² das amostras. A resiliência por compressão é a porcentagem de recuperação da espessura de material após se remover a carga aplicada. Números maiores de resiliência por compressão são favoráveis e indicam uma porcentagem de recuperação maior após compressão.

[192] Em algumas incorporações, as estruturas compósitas podem ter uma rigidez à curvatura (flexão) menor que 1000 mN•cm, tanto para a direção transversal como para direção de máquina. Em outras incorporações, as estruturas compósitas podem ter uma rigidez à flexão menor que 900 mN•cm; em outras incorporações menor que 800 mN•cm; e já em outras

incorporações menor que 700 mN•cm. A rigidez à flexão é uma medida da energia requerida para curvar o pano até uma inclinação de 41,5°, onde a energia é dada por largura unitária de pano. Para medir a rigidez à flexão, corta-se a amostra de substrato num pedaço de 25,4 mm por 152,4 mm e se fixa sobre uma plataforma elevada permitindo que se forme um ângulo de 41,5° abaixo da horizontal da plataforma. Move-se então a amostra para frente numa taxa constante fora da plataforma até a extremidade não apoiada da amostra flexionar por contato até o ângulo de 41,5°. O comprimento de flexão é metade do comprimento saliente medido de amostra. Adicionalmente, calcula-se o peso-base de amostra como mostrado acima. Calcula-se a rigidez à flexão por

$$G = m \times C^3 \cdot 10^{-3} \text{ (mN-cm)}$$

onde m é o peso-base da amostra (g/m²) e C é o comprimento de flexão da amostra em cm. A aceleração da gravidade (9,81 m/s²) foi arredondada para 10 m/s² na determinação desta equação. Mediu-se também a rigidez à flexão do pano não-tecido tanto na direção de máquina como na direção transversal.

[193] Em algumas incorporações, as estruturas compósitas podem ter um limite de resistência à tração na direção de máquina maior que 10 N/5 cm; em outras incorporações maiores que 12 N/5 cm; e maior que 15 N/5 cm já em outras incorporações. Pode-se medir o limite de resistência à tração de um pano, por exemplo, usando o método de teste DIN 53354. Mede-se o limite de resistência à tração cortando o pano num pedaço de 5 cm por 10 cm, onde a borda longa está na direção de máquina, prendendo o pano nas placas de um analisador de tração e medindo o limite de resistência à tração numa taxa

de tração de 100 mm/min.

[194] Em algumas incorporações, a estrutura compósita pode ter uma boa resistência à felpa. Em algumas incorporações, o compósito pode ter uma geração de felpa por teste de atrito de $0,7 \text{ mg/cm}^2$ ou menos; em outras incorporações de $0,6 \text{ mg/cm}^2$; e de $0,5 \text{ mg/cm}^2$ em ainda outras incorporações. A geração de felpa por teste de atrito é uma medida de peso de fibras por área unitária removidas de uma amostra após abrasão com uma superfície áspera. Para determinar a geração de felpa, pesa-se uma amostra de 11 cm por 4 cm, que é colocada num analisador de atrito de tinta Sutherland. Adere-se um pedaço de lixa de granulação 320 de tamanho apropriado num prendedor pesado dentro do analisador. Coloca-se o prendedor pesado sobre a amostra, e o analisador de atrito é ligado numa velocidade de 42 ciclos por minuto. Ajusta-se então o analisador para um total de 20 ciclos. Remove-se então o prendedor pesado da amostra. Quaisquer fibras perdidas da superfície da amostra são removidas com aplicação suave e remoção de fita adesiva. Anota-se depois o peso da amostra após abrasão. Calcula-se o valor de geração de felpa como a perda de peso da amostra por área unitária da amostra. Consideram-se desejáveis valores menores de geração de felpa.

[195] Em algumas incorporações, a estrutura compósita pode ter uma qualidade "têxtil". Em algumas incorporações, a estrutura compósita pode ter um valor "têxtil", normalizado para volume de amostra, de 25 gf/cm^3 ou menos; em outras incorporações, de 14 gf/cm^3 ou menos; em outras incorporações, de 13 gf/cm^3 ou menos; já em outras incorporações, de 11 gf/cm^3 ou menos. Adicionalmente, as

estruturas compósitas podem ter uma qualidade "têxtil", normalizada para peso de amostra de 220 gf/cm³ ou menos; em outras incorporações, de 160 gf/cm³ ou menos; em outras incorporações, de 158 gf/cm³ ou menos; já em outras incorporações, de 118 gf/cm³ ou menos. Considera-se a qualidade "têxtil" como sendo a combinação de resistência devido ao atrito superficial, flexibilidade, e compressibilidade de um material de pano. Como descrito em 1º INDA 90.3 (95), um analisador Handle-O-Meter (fabricado por Thwing-Albert Instrument Co., West Berlin, NJ) mede os fatores acima usando um transformador diferencial de variável linear (LVTD) para detectar a resistência que a lâmina encontra quando força uma amostra de material numa fenda de bordas paralelas. Um voltímetro digital 3/2 (DVM) indica diretamente a resistência em gramas. Amostras dos compósitos foram cortadas em três corpos de prova circulares de 50 cm² e foram acondicionados em 50% de umidade relativa e 70°F antes do teste. Ajustou-se a largura de fenda de medidor em 20 mm. Medidas foram executadas em cada uma de quatro posições por corpo de prova como exigido pelo manual de teste do fabricante do instrumento, e foram representadas quatro medidas para dar as qualidades têxteis totais para um único corpo de prova em grama-força, com as qualidades têxteis totais, sendo a média para os três corpos de prova. Esta qualidade têxtil média foi então normalizada para o peso e volume do corpo de prova.

[196] Em algumas incorporações, a estrutura compósita pode ter um balanço de maciez e resistência. Por exemplo, uma estrutura compósita formada contatando um fluido, tal como um ativo com um substrato de espuma ou de pano pode ter um peso-

base seco de 25 a 150 g/m², uma rigidez á flexão menor que 1000 mN•cm, e um coeficiente de atrito dentro da faixa de 0,4 a 0,9 MIU. Em outras incorporações, a estrutura compósita pode ter um nível de felpa por teste de atrito de 0,7 mg/cm² ou menos. E em outras incorporações, a estrutura compósita também pode ter uma rugosidade superficial de menos que 3,5 SMD. Já em outras incorporações, a estrutura compósita também pode ter uma qualidade têxtil de menos que 25 gf/cm³.

[197] Onde a estrutura compósita inclui duas ou mais camadas, as camadas podem aderir umas às outras com ou sem adesivos. Em algumas incorporações, a aderência de uma primeira camada a uma segunda camada vizinha pode ser de 0,1 lb_f/in (libra-força/polegada) ou maior. Em outras incorporações, a resistência adesiva pode ser de 0,15 lb_f/in ou maior; e já em outras incorporações de 0,2 lb_f/in ou maior. A resistência adesiva ou resistência de película de laminado é uma medida da energia requerida para separar as camadas por área unitária. A resistência adesiva é a carga média por largura unitária de linha de ligação requerida para materiais ligados parcialmente, onde o ângulo de separação é de 180 graus e a taxa de separação é de 6 polegada/min (ASTM D-903).

Agentes ativos

[198] As estruturas compósitas descritas usando as tecnologias de espuma, substratos e técnicas de aplicação acima também podem incluir agentes ativos úmidos ou secos para aumentar o desempenho dentro de aplicações específicas de uso final. Agentes ativos para introdução direta ou posterior podem incluir: aditivos para limpeza, tais como tensoativos, carga de intensificação (tais como esfoliados

para abrasão ou aditivos de esfoliação pelicular), álcoois ou óleos, aditivos de bem-estar tais como agentes umidificadores de óleos; aditivos para limpeza de pele como óleos removedores de maquiagem; aditivos que auxiliem a recuperar a pele estressada como sais de zinco, camomila, malmequer, piteira, vitaminas e minerais; ativos de cuidado com a pele, tais como proteínas (colágeno hidrolisado, elastina, ceratina, soja, milho, trigo, aveia, seda, e peptídeos sintéticos, por exemplo), botânicos (chá verde, semente de uva, e similares), polissacarídeos (tais como ácido hialurônico, ficopolissacarídeos, b-1, 3-glicanas, quitosana), e enzimas (bromelaína, papaína, superóxido dismutase, subtilisina). Agentes ativos adicionais podem incluir compostos absorvedores de umidade/odor tais como sílica gel, carbono ativado, zeólitos, etc.

[199] Estes agentes ativos, tais como tensoativos, emolientes, sabões, inorgânicos, umidificadores, fragrâncias, limpadores, antimicrobianos, vitaminas e cargas podem ser introduzidos na estrutura via mecanismos múltiplos. A incorporação de ativos pode ser alcançada usando algumas ou todas as técnicas descritas abaixo.

[200] Em algumas incorporações, os agentes ativos podem ser adicionados na fase aquosa antes de espumar uma dispersão de poliuretano, tal como HYPOL*. Em outras incorporações, o agente ativo pode ser adicionar numa dispersão poliolefínica ou dispersão de poliuretano antes de formar uma espuma não-curada. Em outras incorporações, o agente ativo pode ser adicionado numa dispersão de poliuretano antes da aplicação sobre um não-tecido. Em outras incorporações, o agente ativo pode ser adicionado num pré-polímero de poliuretano. Em

outras incorporações, o agente ativo pode ser adicionado na estrutura compósita, ou na superfície da espuma ou nos poros da espuma, via técnicas de pós-tratamento ou de revestimento-padrão. Em outras incorporações, o agente ativo podem ser adicionado num substrato de não-tecido usando técnicas de revestimento-padrão. Já em outras incorporações, o agente ativo pode ser adicionado como uma camada adicional ou uma bolsa dentro da estrutura compósita.

Exemplos

Exemplo 1

[201] Coloca-se uma primeira camada-substrato de DREAMEX® (um não-tecido elástico baseado em copolímero de polietileno tendo um peso-base de 50 g/m², obtenível de Corovin GmbH Corporation, Alemanha) sobre um papel de liberação de silicone. Coloca-se um molde medindo 200 mm x 400 mm x 3,0 mm sobre o substrato.

[202] Prepara-se uma espuma não-curada a partir de uma dispersão baseada em AFFINITY™ preparada pelo seguinte procedimento. Forma-se uma dispersão aquosa de um plastômero poliolefínico de acordo com os procedimentos descritos em WO2005021638. Forma-se a dispersão usando AFFINITY™ EG 8200 (um copolímero de etileno/alfa-olefina tendo um MI₂ de cerca de 5 dg/min e uma densidade de cerca de 0,87 g/cm³). O sistema tensoativo de dispersão inclui UNICID® 350 (um ácido carboxílico linear obtenível de Baker Petrolite), HYSTRENE® 4516 (um ácido graxo obtenível de Crompton Corp., Greenwich, Connecticut), e METHOCEL® (um polímero de metil-celulose e hidroxipropil metil-celulose solúvel em água obtenível de The Dow Chemical Company), usado numa carga de 2 por cento em peso, 1 por cento em peso, e 0,35 por cento em peso,

respectivamente, baseado no peso combinado do copolímero de etileno e do sistema tensoativo. A dispersão aquosa produzida teve um conteúdo de sólidos de aproximadamente 53 por cento em peso. Para produzir uma espuma, mistura-se então a dispersão descrita acima com lauril sulfato de sódio a 1 por cento em peso (STEPANOL® WAT-K, obtenível de Stepan Co.), baseado nos sólidos poliméricos.

[203] Adicionam-se aproximadamente 160 g da dispersão aquosa num reservatório de misturação. Mistura-se a dispersão usando um misturador de topo de bancada Hobart em alto ajuste para 3 minutos, objetivando uma densidade de espuma não-curada de $0,06 \text{ g/cm}^3$. Espalha-se então por igual a espuma não-curada por todo o molde e substrato usando uma espátula, e remove-se o molde. Coloca-se então uma segunda camada-substrato de DREAMEX™ no topo da espuma não-curada recém aplicada. Coloca-se então a estrutura compósita num forno a 75°C por 25-30 minutos ou até a temperatura da superfície atingir $70-75^\circ\text{C}$. Depois, resfria-se a amostra até a temperatura ambiente e cortam-se discos de amostra de 50 cm^2 usando uma matriz circular.

Exemplo 2

[204] Repetem-se os procedimentos do Exemplo 1 com um molde de $200 \text{ mm} \times 400 \text{ mm} \times 4,4 \text{ mm}$.

Exemplo 3

[205] Repetem-se os procedimentos do Exemplo 1 com um molde de $200 \text{ mm} \times 400 \text{ mm} \times 5,5 \text{ mm}$.

Exemplo 4

[206] Repetem-se os procedimentos do Exemplo 1 com um molde de $200 \text{ mm} \times 400 \text{ mm} \times 4,4 \text{ mm}$, e executa-se a misturação usando um misturador de topo de bancada Hobart em alto ajuste

para 1,5 minutos, objetivando uma densidade de espuma não-curada de $0,091 \text{ g/cm}^3$.

Exemplo 5

[207] Repetem-se os procedimentos do Exemplo 1 com um molde de 200 mm x 400 mm x 5,5 mm, o primeiro substrato é um não-tecido elástico baseado em copolímero de polietileno tendo um peso-base de 50 g/m^2 , e o segundo substrato é um não-tecido elástico baseado em copolímero de polietileno tendo um peso-base de 25 g/m^2 .

Exemplo 6

[208] Repetem-se os procedimentos do Exemplo 1 com um molde de 200 mm x 400 mm x 4,4 mm, e executa-se a misturação usando um misturador de topo de bancada Hobart em alto ajuste para 1,5 minutos, objetivando uma densidade de espuma não-curada de $0,091 \text{ g/cm}^3$; o primeiro substrato é um não-tecido elástico baseado em copolímero de polietileno tendo um peso-base de 50 g/m^2 , e o segundo substrato é um não-tecido elástico baseado em copolímero de polietileno tendo um peso-base de 25 g/m^2 .

Exemplo 7

[209] Repetem-se os procedimentos do Exemplo 1 com um molde de 200 mm x 400 mm x 4,4 mm, o primeiro substrato é um não-tecido macio baseado em copolímero de polietileno tendo um peso-base de $19,3 \text{ g/m}^2$, e o segundo substrato é um não-tecido macio baseado em copolímero de polietileno tendo um peso-base de $19,3 \text{ g/m}^2$.

Exemplo 8

[210] Prepara-se uma espuma de poliuretano usando pré-polímeros HYPOL* (obteníveis de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan). Os pré-polímeros HYPOL* reagem com

compostos contendo hidrogênio ativo (tais como água, álcoois ou aminas). Para se preparar um produto hidrofílico, a razão de pré-polímero para fase aquosa pode variar por toda uma ampla faixa dependendo da densidade-alvo do polímero resultante, das propriedades desejadas, e do conteúdo de isocianato da composição. Preparam-se amostras de espuma de acordo com o método abaixo mencionado e avaliam-se as amostras.

[211] Mistura-se o pré-polímero HYPOL* com uma solução aquosa contendo tensoativos numa razão ponderal de 1:1. Preparam-se as espumas usando uma máquina de vazamento de baixa pressão de dois componentes para misturar o pré-polímero HYPOL* com a solução aquosa, onde o lado de HYPOL* é operado em 20 a 40°C, e o lado aquoso é operado em 5 a 25°C. Os componentes misturados são distribuídos em molde de PP.

[212] Para cortar os bolos de espuma úmida mole espuma (espumas recém-preparadas com HYPOL* contém água residual devido à natureza hidrofílica da cadeia principal polimérica), as espumas são congeladas a cerca de -25°C. As espumas congeladas são então cortadas com uma serra de fita em folhas de 1 cm de espessura (0,4"). Secam-se então as folhas de espuma numa temperatura de 60 a 70°C por várias horas. Acondicionam-se as amostra em temperatura ambiente (aproximadamente 23°C) por 1 dia antes da avaliação de propriedade física.

Amostras de pano de limpeza com agente de limpeza

[213] Prepara-se um agente de limpeza misturando componentes como se segue. O primeiro componente inclui 225 g de água deionizada e 6 g de STEPANQUAT ML (Quaternium 82). O segundo componente inclui 6 g de Ciba Salicare SC-95

(Polyquaternium-37, óleo mineral, PPG-1 Trideceth-6), 60 g de isonanoato de octila Stepan (isononanoato de etil hexila), e 3 g de Goldschmidt Abil EM-9 (co-poliol de cetil dimeticona). O terceiro componente inclui 0,03 g de lavanda Herbal Q-12672, uma fragrância, e 1,2 g de Lonza Glydant, um preservativo. Adiciona-se o Componente 1 ao Componente 2, e mistura-se por cerca de 20 minutos, após os quais se adiciona o Componente 3 e se homogeneiza a solução.

Exemplo 9

[214] Adiciona-se o agente de limpeza no Exemplo 3 para obter um agente de limpeza no volume de substrato de 0,15 g de agente de limpeza por 1 cm³ de substrato.

Exemplo 10

[215] Adiciona-se o agente de limpeza no Exemplo 5 para obter um agente de limpeza no volume de substrato de 0,15 g de agente de limpeza por 1 cm³ de substrato.

Exemplo 11

[216] Adiciona-se o agente de limpeza no Exemplo 7 para obter um agente de limpeza no volume de substrato de 0,15 g de agente de limpeza por 1 cm³ de substrato.

Exemplo 12

[217] Adiciona-se o agente de limpeza no Exemplo 8 para obter um agente de limpeza no volume de substrato de 0,15 g de agente de limpeza por 1 cm³ de substrato.

Exemplo 13

[218] Forma-se um substrato de não-tecido macio usando a dispersão 2-1-1 baseada em AFFINITY™ descrita acima diluída em água deionizada para produzir conteúdo de sólidos de cerca de 5% (aproximadamente 90 g de água para 10 g de dispersão de POD). Um não-tecido macio (Haberer/386 ELITE 5600) utilizando

um copolímero baseado em polietileno e tendo um peso-base de 20 g/m^2 é submerso na dispersão diluída, removido, e permitido secar ao ar por 24 horas, resultando num substrato revestido com poliolefina tendo um peso de revestimento seco de aproximadamente $0,22 \text{ g}$ de sólido por grama de não-tecido.

[219] Uma primeira camada-substrato do substrato de não-tecido revestido com poliolefina é colocada sobre papel de liberação de silicone. Depois, colocam-se barras de espessura $4,7 \text{ mm}$ 300 mm distantes do substrato que foi colocado sobre o papel de liberação.

[220] Prepara-se uma espuma não-curada a partir da dispersão baseada em AFFINITY™ através do seguinte procedimento. Mistura-se a dispersão usando um misturador de topo de bancada Hobart em alto ajuste para 3 minutos, objetivando uma densidade de espuma não-curada de $0,095 \text{ g/cm}^3$. Espalha-se então por igual à espuma não-curada por todo o molde e substrato usando uma espátula, e removem-se as barras. Coloca-se então uma segunda camada-substrato do não-tecido revestido com poliolefina no topo da espuma não-curada recém aplicada. Coloca-se então a estrutura compósita num forno a 75°C por 25-30 minutos ou até a temperatura da superfície atingir $70\text{--}75^\circ\text{C}$. Depois, resfria-se a amostra até a temperatura ambiente e cortam-se discos de amostra de 50 cm^2 usando uma matriz circular.

Exemplo 14

[221] Uma dispersão aquosa hidrofílica de poli(uréia/uretano) (HYPOL) (obtenível de The Dow Chemical Company, Midlnad, Michigan), preparada usando um processo contínuo de dispersão mecânica tal como descrito nas patentes U.S. nºs 5.339.021, 5.688.842, 5.959.027, e 6.087.440, é

diluída com água deionizada para produzir conteúdo de sólidos de cerca de 5% (aproximadamente 75 g de água para 25 g de dispersão de poli(uréia/uretano)). Um não-tecido macio (Haberer/386 ELITE 5600) utilizando um copolímero baseado em polietileno e tendo um peso-base de 20 g/m² é submerso na dispersão diluída, removido, e permitido secar ao ar por 24 horas, resultando num substrato revestido com poliolefina tendo um peso de revestimento seco de aproximadamente 0,27 g de sólido por grama de não-tecido.

[222] Uma primeira camada-substrato do substrato de não-tecido revestido com poliolefina é colocada sobre papel de liberação de silicone. Depois, colocam-se barras de espessura 4,7 mm 300 mm distantes do substrato que foi colocado sobre o papel de liberação.

[223] Prepara-se uma espuma não-curada a partir da dispersão baseada em AFFINITY™ através do seguinte procedimento. Adicionam-se aproximadamente 100 g da dispersão num reservatório de misturação. Mistura-se a dispersão usando um misturador de topo de bancada Hobart em alto ajuste para 3 minutos, objetivando uma densidade de espuma não-curada de 0,095 g/cm³. Espalha-se então por igual à espuma não-curada por todo o molde e substrato usando uma espátula, e removem-se as barras. Coloca-se então uma segunda camada-substrato do não-tecido revestido com poliolefina no topo da espuma não-curada recém aplicada. Coloca-se então a estrutura compósita num forno a 75°C por 25-30 minutos ou até a temperatura da superfície atingir 70-75°C. Depois, resfria-se a amostra até a temperatura ambiente e cortam-se discos de amostra de 50 cm² usando uma matriz circular.

Exemplo 15

[224] Preparam-se amostras de espuma poliolefínica espumando 150 g da dispersão 2-1-1 baseada em AFFINITY™ descrita acima. Mistura-se a dispersão por 3 minutos de cima usando um misturador Kitchen Aid utilizando batedor de arame marca Hobart, resultando numa espuma não-curada tendo uma densidade de 0,10 g/cm³. Aplica-se a espuma não-curada resultante no papel de liberação de silicone usando um molde de 20,2 cm x 20,2 cm x 0,5 cm. A camada de espuma não-curada moldada é então secada por 30 minutos a 75°C.

[225] A espuma resultante é então cortada em amostras de 4" x 4" e colocada sobre um substrato de não-tecido de PGI hidrofílico spunbond. Coloca-se uma camada adicional de não-tecido no topo da espuma. As bordas das amostras são então cravadas usando um vedante térmico, formando uma bolsa quadrada com espuma no interior.

[226] Numa amostra, o não-tecido é cravado termicamente diretamente na camada de espuma interior, noutro exemplo, o não-tecido é cravado termicamente em torno da espuma no interior. Nesta última amostra, a espuma não adere ao não-tecido mas é revestida pelo não-tecido. Na primeira amostra a espuma se liga ao não-tecido em torno do perímetro com o centro da espuma não aderindo ao não-tecido.

Exemplo 16

[227] Repetem-se os procedimentos do Exemplo 1 com um molde de 200 mm x 400 mm x 4,4 mm, onde o primeiro substrato é um não-tecido elástico baseado em copolímero de polietileno tendo um peso-base de 50 g/m², e o segundo substrato é um não-tecido elástico baseado em copolímero de polietileno tendo um peso-base de 25 g/m².

Produtos de comparação

[228] Produtos existentes no mercado foram identificados em comparados com as amostras geradas nos Exemplos 1-16. Referem-se aos cinco produtos identificados como Amostras Comparativas 1-5. Especificamente, os produtos são: Amostra Comparativa (1), almofada de limpeza diária puro brilho NEUTROGENA®; Amostra Comparativa (2), pano de limpeza facial profunda diária OLAY®; Amostra Comparativa (3), lenços de papel umedecidos removedores de maquiagem e de limpeza geral PONDS®; Amostra Comparativa (4), almofadas de limpeza facial diária de esfoliação suave DOVE®; e Amostra Comparativa (5), panos de limpeza profunda de poros de poro perfeito BIRÖE®.

[229] Amostras Comparativas e amostras geradas a partir dos exemplos descritos acima foram testadas para propriedades físicas. Os dados resultantes são discutidos em três seções abaixo: Teste de mesa-redonda sensorial, Testes de propriedades físicas, e Teste de sistema de avaliação de Kawabata (KES). Os vários métodos de testes provêm um mecanismo para descrever as vantagens que as estruturas compósitas aqui divulgadas têm sobre produtos existentes.

Teste de mesa-redonda sensorial

[230] O teste de mesa-redonda sensorial provê um sistema de classificação forçada para comparar os Exemplos com as Amostras comparativas por toque humano. Dentro destes dados forma comparados os seguintes atributos: atrito manual, profundidade de depressão, abundância/volume, rigidez, e térmico. Estes atributos são importantes para a percepção de maciez. É desejável prover um produto que tenha baixo atrito manual, elevada profundidade de depressão, elevada abundância/volume, baixa rigidez, e elevado térmico (ou "sensação de calor máximo").

[231] Estes resultados mostram que os Exemplos secos são mais elevados em profundidade de depressão, elevada abundância/volume, inferiores em calor, e comparáveis ao mais elevado em atrito manual que as Amostras Comparativas. Os resultados mostram também que os Exemplos são baixos em rigidez comparados com as Amostras Comparativas de volume maior e de massa maior.

[232] Estas tendências mantidas pelos Exemplos que têm uma solução de limpeza incorporada, isto é, amostras úmidas com a exceção do calor e atrito manual. Estes atributos mudam para serem compráveis em ambos os atributos às Amostras Comparativas úmidas. Os dados para amostras úmidas e secas mostram que, ao todo, os Exemplos têm atributos de maciez mais desejáveis que as Amostras Comparativas, especialmente balanço de firmeza e flexibilidade.

[233] Usou-se uma mesa-redonda sensorial humano para avaliar atributos de artigos que se acreditam estarem associados com a percepção de maciez. Definem-se os atributos como se segue. Vinte e quatro participantes de mesa redonda treinados avaliaram as amostras, com uma ordem aleatória de apresentação, e rotulação aleatória de três Algarismos para as amostras. As amostras foram avaliadas para atrito manual ou deslizamento, profundidade de depressão, abundância e volume, rigidez, características térmicas.

[234] Avalia-se atrito manual movendo a mão de um indivíduo através da superfície da estrutura compósita. Coloca-se a amostra horizontalmente sobre uma mesa, lado para cima de avaliação. Usando o peso da mão e antebraço, move-se a mão horizontalmente através da superfície em todas as quatro direções paralelas às bordas. Avalia-se deslizamento

baseado numa escala de nenhum obstáculo a obstáculo de 1 a 6, onde 1 é igual à quantidade mínima de resistência ao avanço (deslizamento máximo), e 6 é igual à máxima resistência ao avanço.

[235] Caracteriza-se a profundidade de depressão avaliando a quantidade da depressão de amostra quando se aplica força descendente. Coloca-se a amostra horizontalmente sobre uma mesa. Usam-se as pontas dos dedos para comprimir suavemente o centro da amostra. Depois, libera-se a força descendente. Avalia-se a profundidade de depressão baseada numa escala de 1 a 6, onde 1 é igual à quantidade mínima de depressão e 6 é igual à depressão máxima.

[236] Abundância e volume são avaliados baseados na quantidade de amostra de material sentida na mão durante manipulação. Coloca-se a amostra horizontalmente sobre uma mesa. Depois, coloca-se a mão predominante de alguém no topo da amostra, posicionada de modo que os dedos estejam apontando na direção do topo da amostra. Fecham-se então os dedos, pegando a amostra compósita com os dedos na direção da palma. Usa-se então a mão não-dominante para pressionar a amostra na mão dominante que segura a amostra. A mão dominante é fechada ligeiramente e a amostra manipulada girando a amostra na palma. Abundância e volume também são medidos numa escala de 1 a 6, onde 1 é o cheio mínimo (baixo volume) e 6 é o cheio máximo (volume elevado).

[237] A rigidez avalia o grau para o qual a amostra parece pontiaguda, estriada ou fendida. Coloca-se a amostra horizontalmente, e coloca-se a mão dominante de um indivíduo no topo da amostra; posição a fim de que os dedos estejam apontando na direção do topo da amostra. Fecham-se então os

dedos, pegando a amostra compósita com os dedos na direção da palma. Usa-se então a mão não-dominante para pressionar a amostra na mão dominante que segura a amostra. A mão dominante é fechada ligeiramente e a amostra manipulada girando a amostra na palma. A rigidez também é medida numa escala de 1 a 6, onde 1 é o menos rígido (muito flexível), e 6 é o mais rígido (pouco flexível).

[238] AS características térmicas avaliam a diferença no efeito de aquecimento ou resfriamento sentido quando se coloca a amostra contra a pele. Mantém-se a amostra horizontalmente na palma da mão de um indivíduo. Coloca-se a outra mão do indivíduo no topo da mão, e avalia-se o efeito de temperatura. Avaliam-se as características térmicas numa escala de 1 a 6, onde 1 é a sensação mais fria, e 6 é a sensação mais quente.

[239] A Tabela 1 mostra as amostras avaliadas, juntamente com os resultados de mesa-redonda (médios). Profundidade de depressão, abundância/volume, e rigidez foram avaliadas nas escalas acima mencionadas. Mediu-se quantitativamente a espessura de amostra com força aplicada de 0,05 psi sobre área de 1" de diâmetro usando medidor linear. Incluem-se estas medidas de espessura para referência.

Tabela 1

Amostra	Descrição de amostra	Espessura de amostra (mm)	Atrito manual	Profundidade de depressão	Abundância/volume	Rigidez
Exemplo 2	não-tecido elástico PFF baixa densidade	3,1	3,75	3,13	3,13	2,75
Exemplo 4	não-tecido elástico PFF alta densidade	3,5	3,63	3,38	3,96	4,54
Exemplo 1	não-tecido elástico PFF baixa densidade	1,9	3,58	1,29	1,54	2,33
Exemplo 3	não-tecido elástico PFF baixa densidade	4,3	2,83	4,83	4,63	2,63
Exemplo 7	não-tecido macio PFF baixa densidade	1,3	1,21	2,38	1,75	2,75

[240] O não-tecido elástico (Exemplos 1, 2, 3, e 4) resultou em aumento de sensação de atrito manual (mais resistência ao avanço) ($>2,8$) que o não-tecido macio (1,2). Camadas de espuma mais espessas resultaram em mais profundidade de depressão, indicando uma sensação mais "como almofada". Por exemplo, a amostra de 5,5 mm (Exemplo 3) classificou como 4,83 enquanto que a amostra de 3,0 mm (Exemplo 1) classificou como 1,29.

[241] A espuma de alta densidade (Exemplo 4) resultou em sensação mais rígida. Por exemplo, a espuma de baixa densidade classificou como 2,75 enquanto que a espuma de alta densidade classificou como 4,54. Abundância/volume correlacionou-se com densidade e espessura de espuma, mas o não-tecido tinha também uma pequena influência.

[242] As amostras descritas acima foram comparadas com artigos obteníveis comercialmente. Os panos de limpeza obteníveis comercialmente foram lavados para remover tensoativos e outros agentes, depois foram secados em ar. Depois, cortaram-se as amostras em círculos de 8 cm de diâmetro quando possível. Amostras não suficientemente grandes para cortar foram avaliadas no tamanho recebido. Amostras de compósitos também foram cortadas em círculos de 8 cm de diâmetro. As amostras obteníveis comercialmente também foram avaliadas, com os resultados dados na Tabela 2.

Tabela 2

Amostra	Descrição de amostra	Espessura de amostra (mm)	Atrito manual	Profundidade de depressão	Abundância/volume	Rigidez
Comp. 1	NEUTRAGENA®	3,4	4,25	3,92	4,04	3,58
Comp. 2	OLAY®	0,9	3,58	2,92	3,08	3,58
Comp. 3	PONDS®	0,6	2,17	2,25	1,79	1,46
Comp. 4	DOVE®	2,8	2,54	4,29	4,71	4,83
Comp. 5	BIROE™	0,5	2,46	1,63	1,34	1,54

[243] As amostras obteníveis comercialmente mostraram uma ampla variação de resultados. As Amostras Comparativas 1 e 4 tinham valores maiores para profundidade de depressão, abundância/volume, e rigidez e portanto foram comparadas diretamente com as amostras avaliadas acima (Tabela 1). A Amostra Comparativa 3 também foi incluída quando esta representou uma estrutura mais típica obtível comercialmente. A Tabela 3 mostra os resultados desta comparação.

Tabela 3

Amostra	Descrição de amostra	Espessura de amostra (mm)	Atrito manual	Profundidade de depressão	Abundância/volume	Rigidez
Exemplo 4	não-tecido elástico PFF alta densidade	3,5	5,33	4,88	4,83	3,92
Exemplo 3	não-tecido elástico PFF baixa densidade	4,3	5,29	5,79	5,54	2,88
Exemplo 7	não-tecido macio PFF baixa densidade	1,3	2,29	4,13	3,08	2,54
Comp. 1	NEUTRAGENA®	3,4	3,25	2,25	2,92	4,92
Comp. 3	PONDS®	0,6	2,75	1,17	1,00	1,42
Comp. 4	DOVE®	2,8	2,25	2,79	3,63	5,33

[244] Executou-se também um estudo adicional para incluir avaliação de uma amostra de laminado de não-tecido da espuma de poliuretano HYPOL* (Exemplo 8) bem como um não-tecido elástico de peso-base menor na espuma poliolefínica (Exemplo 5). Neste estudo incluiu-se na avaliação das amostras a caracterização da propriedade "calor", com os resultados mostrados na Tabela 4.

Tabela 4

Amostra	Descrição de amostra	Espessura de amostra (mm)	Atrito manual	Profundidade de depressão	Térmico	Abund/volume	Rigidez
Ex. 3	não-tecido elástico (50g) baixa densidade, 5,5 mm	4,3	3,76	4,33	2,38	5,29	3,57
Ex. 5	não-tecido elástico (25g) baixa densidade, 5,5 mm	3,5	3,62	4,67	1,76	4,67	3,14
Ex. 7	Espuma HYPOL	5,8	6,00	6,00	2,76	4,33	2,14
Comp. 1	NEUTRAGENA®	3,4	2,81	2,19	4,14	2,43	4,95
Comp. 3	PONDS®	0,6	2,71	1,14	5,10	1,24	1,38
Comp. 4	DOVE®	2,8	2,10	2,67	4,86	2,90	5,81

[245] As estruturas compósitas laminadas (Exemplos 3, 4, 5, e 7) e a espuma HYPOL* (Exemplo 8) resultaram em classificações mais elevadas para profundidade de depressão e abundância/volume em relação às amostras comerciais. E, a despeito do aumento de volume e firmeza destas amostras, elas tiveram melhor escore na classificação de rigidez que as amostras competitivas comerciais. Percebeu-se que o aumento de rigidez torna-se um atributo negativo para maciez. Conseqüentemente, os dados demonstram volume/firmeza melhorada sem aumento de rigidez, resultando numa sensação global mais macia para as estruturas compósitas.

[246] Executou-se também um estudo para avaliar as propriedades de sensação manual das amostras com a inclusão de um sistema tensoativo líquido. Mostram-se os resultados na Tabela 5. Todas estas amostras tinham uma formulação de limpeza facial padrão incorporada no pano de limpeza. As amostras competitivas foram lavadas e secadas em ar para remover qualquer agente de limpeza. A formulação de limpeza foi incorporada em todas as amostras para o mesmo carregamento numa base volumétrica de 0,15 g de agente de limpeza por 1 cm³ de substrato. Isto foi feito para minimizar variação de sensação manual devido ao carregamento de agente de limpeza.

Tabela 5

Amostra	Descrição de amostra	Espessura de amostra (mm)	Atrito manual	Profundidade de depressão	Térmico	Abund/volume	Rigidez
Comp. 1	NEUTRAGENA®	3,4	5,00	2,14	5,36	2,77	5,27
Comp. 3	PONDS®	0,6	4,36	1,09	5,32	1,18	1,73
Comp. 4	DOVE®	2,8	3,50	3,27	5,68	4,14	6,14
Ex. 9	não-tecido elástico (50g) baixa densidade	4,3	4,68	5,36	1,86	5,59	3,77
Ex. 10	não-tecido elástico (25g) baixa densidade	3,5	3,32	5,50	2,05	6,00	3,77
Ex. 11	não-tecido tipo baixa densidade	1,3	1,73	3,95	2,55	3,50	3,45
Ex. 12	Espuma HYPOL*	5,8	5,41	6,68	5,18	4,82	3,86

[247] A inclusão de uma formulação de limpeza reduziu o grau de diferença percebida em alguns dos atributos avaliados, tal como com o atributo de atrito manual. Entretanto, as mesmas tendências são evidentes entre amostras secas e úmidas, especificamente as amostras com medidas mais elevadas nas características de firmeza embora mantendo um grau de flexibilidade maior que o das amostras competitivas.

[248] Teste de propriedades físicas

[249] Incluem-se os testes de propriedades físicas para descrever os atributos físicos da amostra inventiva em comparação com Amostras Comparativas; incluem-se rigidez à flexão, nível de felpa, qualidade têxtil, recuperação de compressão, e resistência à ruptura por tração. Especificamente, a rigidez à flexão é uma medida da flexibilidade de produtos; nível de felpa é a medida da capacidade de produtos resistirem ao uso ou não para gerar fiapos; qualidade têxtil é a medida cumulativa do atrito superficial, compressibilidade, e flexibilidade de produtos; recuperação de compressão é uma medida da capacidade de produtos reterem firmeza/espessura após compressão; e resistência à ruptura por tração é uma medida da resistência do produto resistir ao uso e remoção de embalagem. Dentro da aplicação é desejável se ter uma baixa rigidez à flexão; baixa geração de felpa, baixa qualidade têxtil num volume e peso-base de amostra; elevada recuperação por compressão, e boa resistência à ruptura por tração.

[250] Executou-se um número de testes de propriedades físicas/mecânicas para prover dados comparativos adicionais entre os Exemplos e as Amostras Comparativas. Estudos na literatura têm mostrado correlações entre propriedades

físicas tais como medidas de resistência à tração, coeficiente de atrito, dobra e esmagamento correlacionarem-se com a percepção de maciez. Além disso, executou-se um teste de fricção para determinar se a superfície de amostra comprime quando esfregada. Embora esta propriedade não esteja associada com uma sensação de maciez, ela é um atributo negativo.

[251] O teste de rigidez à flexão é uma medida de rigidez, uma vez que ele mede quanto tempo uma tira de amostra pode ficar suspensa por uma borda antes da tira curvar-se. Infelizmente, várias das Amostras Competitivas obteníveis comercialmente não eram de tamanho suficiente para o teste de rigidez à flexão. A Amostra Comparativa 3 (PONDS®) é um design de não-tecido mais simples que é muito flexível, mas tem baixo volume/abundância. Os resultados do teste de rigidez à flexão estão mostrados na Figura 4. Os dados das amostras preparadas com os compósitos de Exemplos 2 e 4 mostram que o conceito com espuma de baixa densidade é menos rígida que aqueles com espuma de alta densidade que esta de acordo com os resultados da mesa-redonda sensorial dados acima. Há também uma diferença na rigidez na direção de máquina (MD) e na direção transversal (CD).

[252] O teste de fricção dá uma indicação de se a superfície de um artigo comprimirá ou não quando esfregada. Novamente, não foi possível tamanho adequado de amostra para muitas das amostras comerciais muito relevantes. Executa-se o teste de fricção esfregando lixa de uma granulação definida através da superfície da amostra com uma força controlada. Pesa-se a amostra antes e após o teste e mede-se a perda de peso para determinar a quantidade de felpa formada e removida

da superfície pela lixa.

[253] Os resultados do teste de resistência à felpa estão mostrados na Figura 5, e indicam um melhoramento na resistência à compressão da superfície com o uso de um substrato de não-tecido elástico sobre a espuma de alta densidade (Exemplo 4). A Amostra Competitiva avaliada é um spunlace de PET. O processo spunlace conta com entrelaçamento das fibras para formar a folha de não-tecido, e não se utilizam quaisquer aglomerantes químicos ou de fusão para prender as fibras umas às outras. Como tal, estas fibras são mais suscetíveis à abrasão e à remoção da matriz, causando uma medida maior de nível de felpa. O não-tecido elástico utilizado tal como descrito na patente U.S. nº 6.994.763 emprega pontos de amarração fundidos para ligar as fibras do não-tecido. Estes pontos de ligação reduzem a liberação de fibras durante o teste de fricção, gerando um menor nível de felpa, que para este tipo de não-tecido é tipicamente de 0,35 a 0,4 mg/cm². Como mostrado, o nível de felpa deste não-tecido é apenas ligeiramente aumentado para 0,44 mg/cm² quando incluído como um laminado dentro da amostra de espuma de alta densidade (Exemplo 4). O nível de felpa aumenta mais significativamente quando se usa o não-tecido elástico em combinação com a espuma de alta densidade, tendo um nível de felpa de 0,91 mg/cm². Isto indica que a rigidez e/ou densidade do material subjacente tem um efeito sobre o nível de felpa do substrato de superfície e que espuma de densidade maior resulta num melhor desempenho de felpa, se aproximando mais intimamente do desempenho do não-tecido-base.

[254] Estes dados mostram que o desempenho de fricção melhorado do não-tecido elástico comparado ao não-tecido

spunlace pode ser mantido enquanto se aumenta a firmeza ou espessura tal como medido na mesa-redonda de qualidade têxtil acima da estrutura global. A manutenção deste melhoramento depende da densidade do material subjacente.

[255] Considera-se a medida de "qualidade têxtil" como a combinação de resistência devida ao atrito superficial, flexibilidade e compressibilidade de um material de pano. Esta medida de qualidade têxtil também foi usada para descrever maciez de artigos de não-tecidos (tal como nas patentes U.S. nºs 6.241.780 e 6.779.718 e WO2006065563A1). A qualidade têxtil de uma amostra é a soma da força requerida para mover a amostra através de uma fenda de largura fixa em cada uma das quatro orientações descritas pelo fabricante do instrumento. A qualidade têxtil total de uma amostra baseia-se numa média de três corpos de prova da amostra. Esta qualidade têxtil total resultante, em grama-força, é o que se registra tipicamente, entretanto isto presume um nível de uniformidade entre pesos de amostra por área e volume unitários na comparação. Aumentos no volume total da amostra, comparados com uma largura de fenda fixa, terão um efeito na qualidade têxtil total informada para uma amostra. Adicionalmente, mudanças entre pesos de amostra por área unitária afetarão a qualidade têxtil total informada para uma amostra. Para explicar variação em volume de amostra e/ou peso de amostra por área unitária a melhor medida para comparação é a qualidade têxtil total informada para a amostra numa base normalizada para estes fatores, volume e peso por área unitária. É desejável se ter menor qualidade têxtil por volume unitário e por peso unitário por área.

[256] As Figuras 6 e 7 mostram a qualidade têxtil medida

por centímetro cúbico de amostra e a qualidade têxtil medida por peso-base (grama por metro quadrado, g/m^2), respectivamente. Estes dados mostram que os Exemplos provêm valores menores de qualidade têxtil por peso-base de amostra e por volume de amostra que as Amostras Comparativas. Esta maciez/flexibilidade por volume/abundância também se vê nos dados de mesa-redonda de qualidade têxtil.

[257] A resiliência de compressão por KES provê uma medida da capacidade de um material retornar à sua firmeza original após compressão. Quanto maior a resiliência de compressão melhor o material poderá manter firmeza e a percepção de maciez durante uso. A Figura 8 mostra os resultados de resiliência de compressão por KES. Os dados indicam que os Exemplos provêm desempenho melhorado semelhante quando comparados com as Amostras Comparativas. Esta resiliência de compressão melhorada é atingida com maior firmeza, tal como observado nos resultados de mesa-redonda de qualidade têxtil.

[258] O teste de ruptura de PPT provê uma medida da resistência à ruptura do sistema de não-tecido, medido como carga total, carga máxima média, e carga média. As Figuras 9-11 mostram os resultados do teste de ruptura de PPT. Os dados indicam que os Exemplos provêm uma maior resistência à ruptura de PPT que aquela das Amostras Comparativas avaliadas. Uma maior resistência à ruptura de PPT indica uma vantagem de durabilidade dentro do uso quando comparada com as amostras competitivas. Esta vantagem de durabilidade é atingida com maior firmeza, tal como observado nos resultados de mesa-redonda de qualidade têxtil.

[259] Determinam-se valores de propriedades de superfície

(coeficiente de atrito) e contorno de superfície (rugosidade) de vários Exemplos e Amostras Comparativas suando um analisador de superfície KES-FB4, onde se aplica uma carga de tensão de 20 gf/cm na amostra. O coeficiente de atrito é dado em MIU, uma medida do coeficiente de atrito numa escala de 0 a 1, onde o valor MIU maior corresponde a um atrito maior ou resistência e arrasto. Com respeito à rugosidade superficial por KES, medida em microns, um valor maior corresponde a uma superfície geometricamente mais rugosa.

[260] Os resultados dos testes de propriedades superficiais são dados nas Figuras 12 e 13. A Figura 12 é uma representação gráfica dos resultados de medidas pelo Sistema de Avaliação de Kawabata para rugosidade geométrica para incorporações das estruturas compósitas aqui divulgadas comparadas com a das amostras obteníveis comercialmente. A Figura 13 é uma representação gráfica dos resultados de medidas pelo Sistema de Avaliação de Kawabata para coeficiente de atrito para incorporações das estruturas compósitas aqui divulgadas comparadas com a das amostras obteníveis comercialmente. Os dados indicam que os Exemplos são comparáveis para menor em rugosidade superficial enquanto tem maior coeficiente de atrito.

[261] Vantajosamente, as incorporações aqui divulgadas podem prover estruturas compósitas que têm uma ou mais camadas-substrato, incluindo espumas e/ou não-tecidos. As estruturas compósitas podem permitir vantajosamente que a maciez, firmeza e funcionalidade de cada componente sejam percebidas numa estrutura singular ou compósita.

[262] Vantagens de incorporações aqui divulgadas podem incluir maciez aumentada, firmeza aumentada, rigidez

aumentada e o balanço destes requisitos conflitantes. Adicionalmente, estas vantagens podem ser encontradas juntamente com uma maior capacidade para conter e liberar um componente ativo tal como um agente de limpeza. Benefícios adicionais podem incluir a retenção e separação reduzida de agente de limpeza durante transporte e armazenamento dentro do recipiente, aumento na formação de espuma não-curada do tensoativo num sistema úmido, e liberação controlada de ativos.

[263] Incorporações das estruturas compósitas aqui divulgadas, incluindo amostras "secas", podem exibir vantajosamente elevadas profundidade de depressão e elevada abundância/volume comparadas com amostras comparativas de volume maior. Os dados para amostra úmida e seca indicaram que incorporações das estruturas compósitas aqui divulgadas podem ter atributos mais desejáveis de maciez que amostras comparativas. Adicionalmente, incorporações aqui divulgadas podem combinar vantajosamente, uma elevada resistência à ruptura por tração e baixa geração de felpa.

[264] Embora a invenção tenha sido descrita com respeito a um número limitado de incorporações, aqueles habilitados na técnica, tendo benefício desta divulgação compreenderão que outras incorporações podem ser elaboradas sem se afastar da abrangência da invenção aqui divulgada. Conseqüentemente, a abrangência da invenção deve ser limitada apenas pelas reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Estrutura compósita, caracterizada pelo fato de compreender: pelo menos uma camada de substrato; pelo menos uma camada compreendendo uma espuma de poliolefina de célula aberta tendo uma densidade na faixa de 0,03 a 0,07 g/cc disposta sobre a camada de substrato; sendo que a camada de substrato compreende um poliuretano ou poliolefina não-tecido tendo uma base em peso de 15 a 250 g/m²; e sendo que a estrutura compósita tem uma base em peso de 15 a 500 g/m².
2. Estrutura compósita, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o substrato compreender ainda uma polpa.
3. Estrutura compósita, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter uma qualidade táctil total por volume unitário de menos que 25 grama-força/cm³, uma qualidade táctil total por peso unitário por área unitária de menos que 1 grama-força/g/m²; ter um nível de felpa em teste de fricção ("Rub test") de 0,7 mg/cm² ou menos; e ter uma resiliência de compressão pelo sistema de avaliação de Kawabata maior que 35%.
4. Estrutura compósita, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de pelo menos uma dentre as camadas-substrato e pelo menos uma das camadas de espuma de células abertas compreender ainda pelo menos um tensoativo de limpeza, um agente ativo, e uma carga de aumento.
5. Estrutura compósita, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a camada-substrato compreender pelo menos um não-tecido mole, um não-tecido elástico, um pano, uma película porosa, e um não-tecido revestido.
6. Estrutura compósita, de acordo com a reivindicação 1,

caracterizada pelo fato de a camada-substrato compreender pelo menos uma dentre fibras de mono-componente, fibras de bicomponentes e fibras spunbond.

7. Estrutura compósita, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter um peso-base na faixa de 25 a 60 g/m², e ter um limite de resistência à tração na direção de máquina de 10 N/5 cm em um peso-base de 20 g/m².

8. Estrutura compósita, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de pelo menos uma camada de espuma ter uma espessura na faixa de 1 mm a 6 mm.

9. Estrutura compósita, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de a adesão de pelo menos uma camada de espuma a pelo menos uma primeira e segunda camadas de substrato ser de 0,0175 N/mm ou maior.

10. Estrutura compósita, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizada pelo fato de apropriada para uso na fabricação de um pano de limpeza.

11. Estrutura compósita, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter uma resistência à flexão de menos que 100 mN•cm.

12. Estrutura compósita, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ter um coeficiente de atrito pelo sistema de avaliação de Kawabata dentro da faixa de 0,1 a 0,9 MIU.

1/7

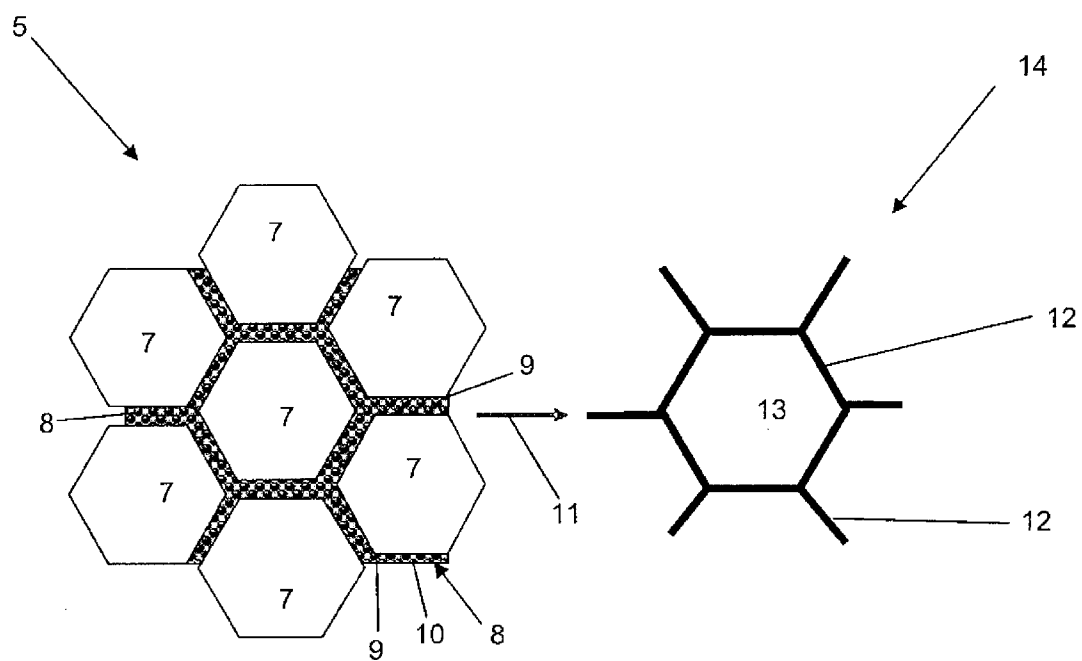


FIG.1

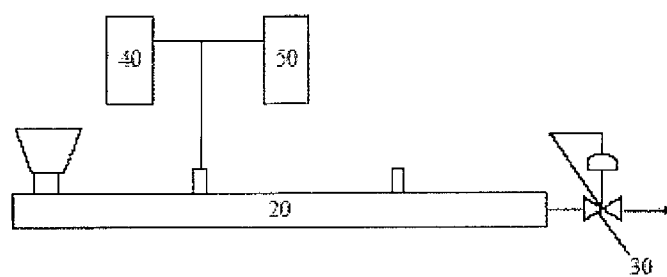


FIG.2

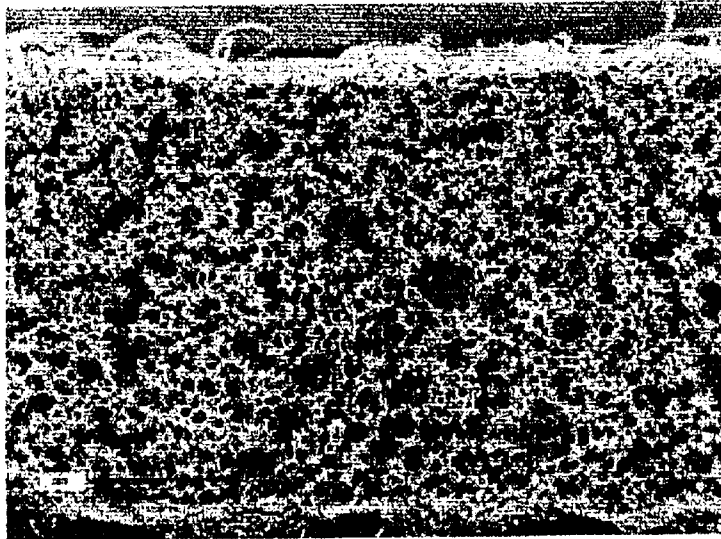


FIG.3

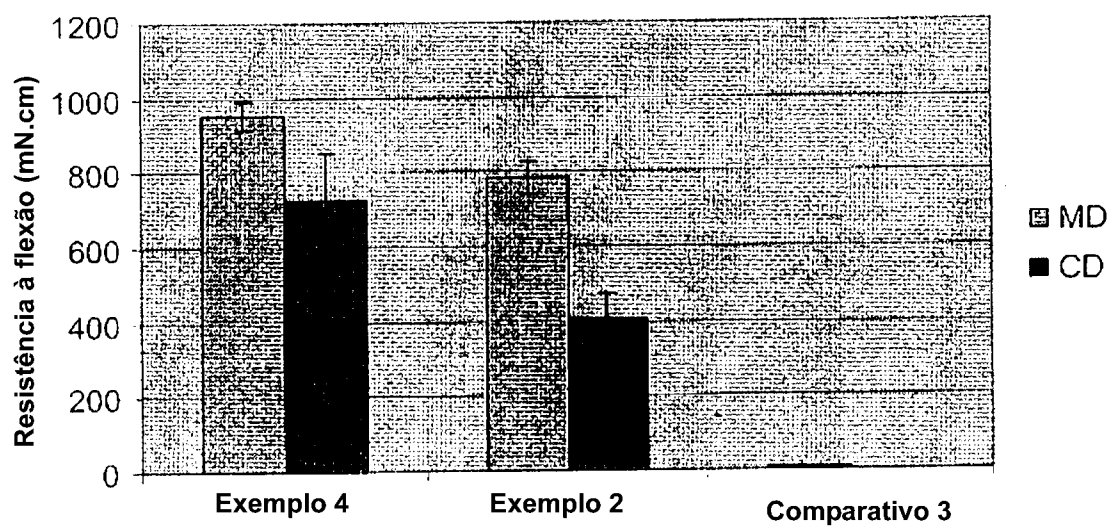


FIG.4

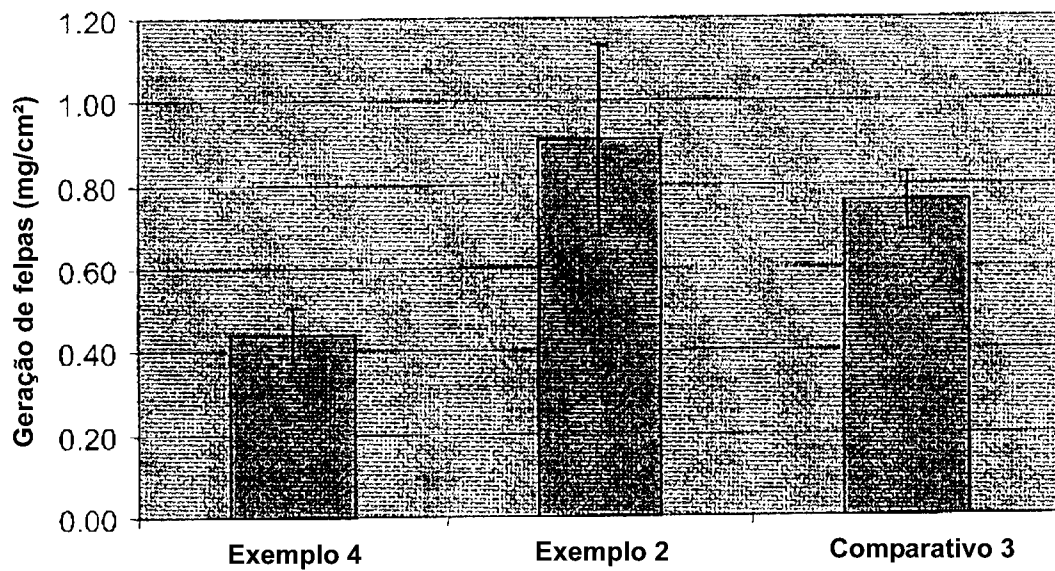


FIG.5

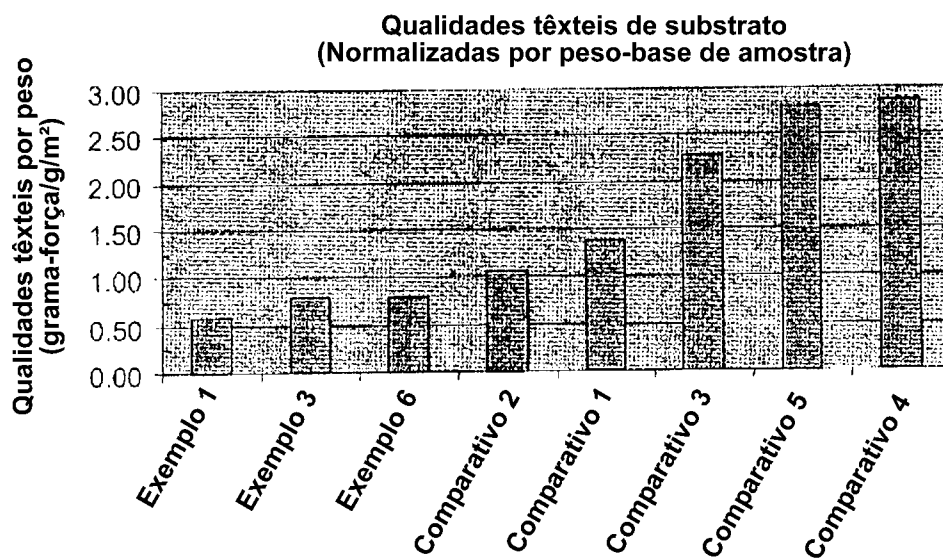


FIG.6

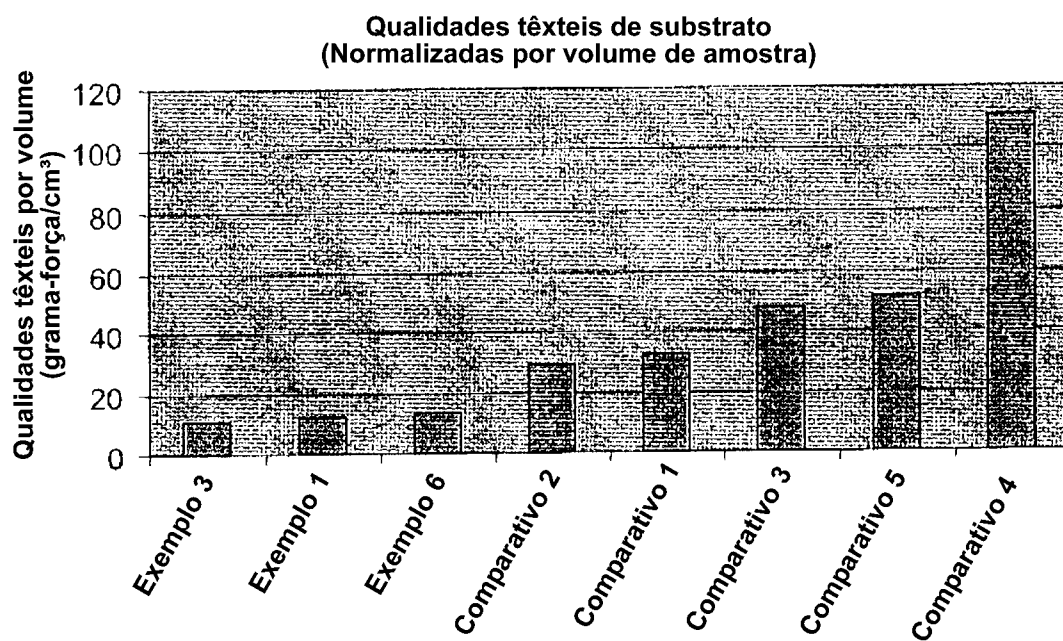


FIG.7

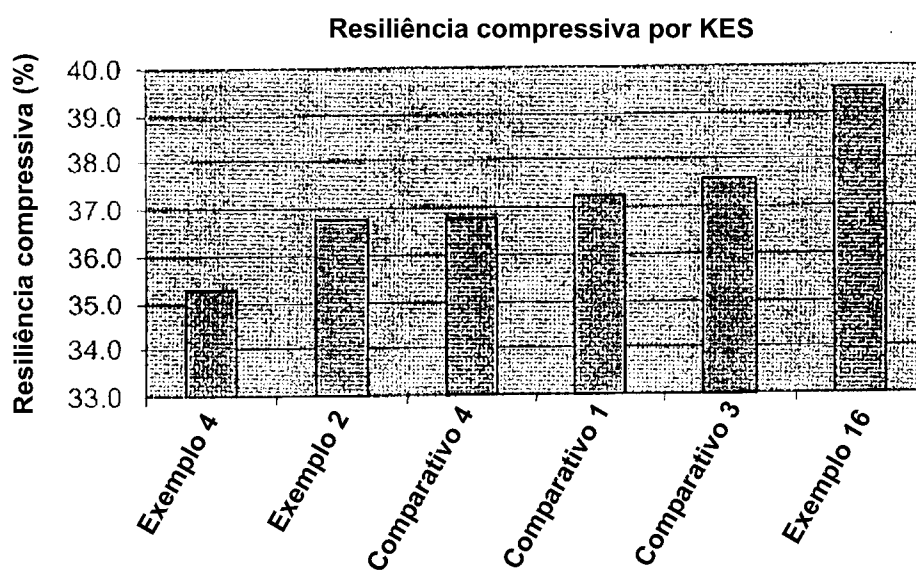


FIG.8

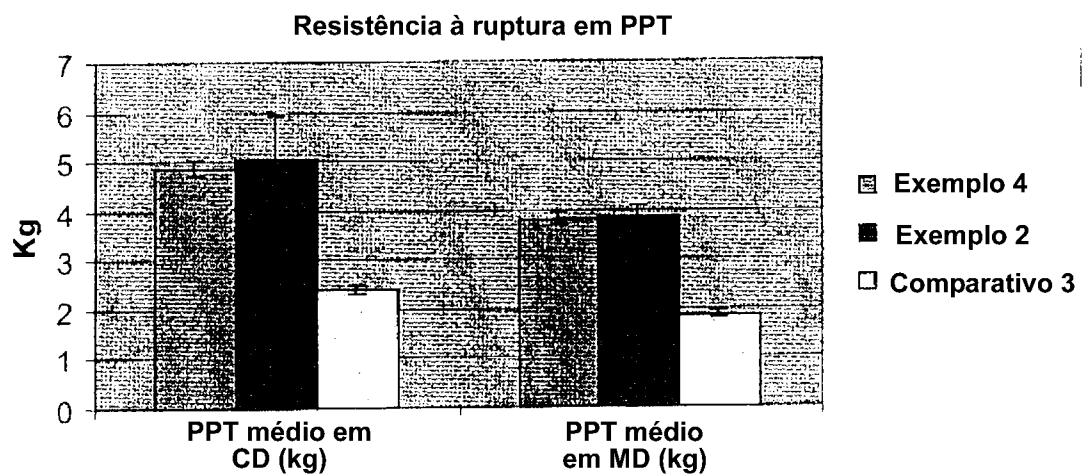


FIG.9

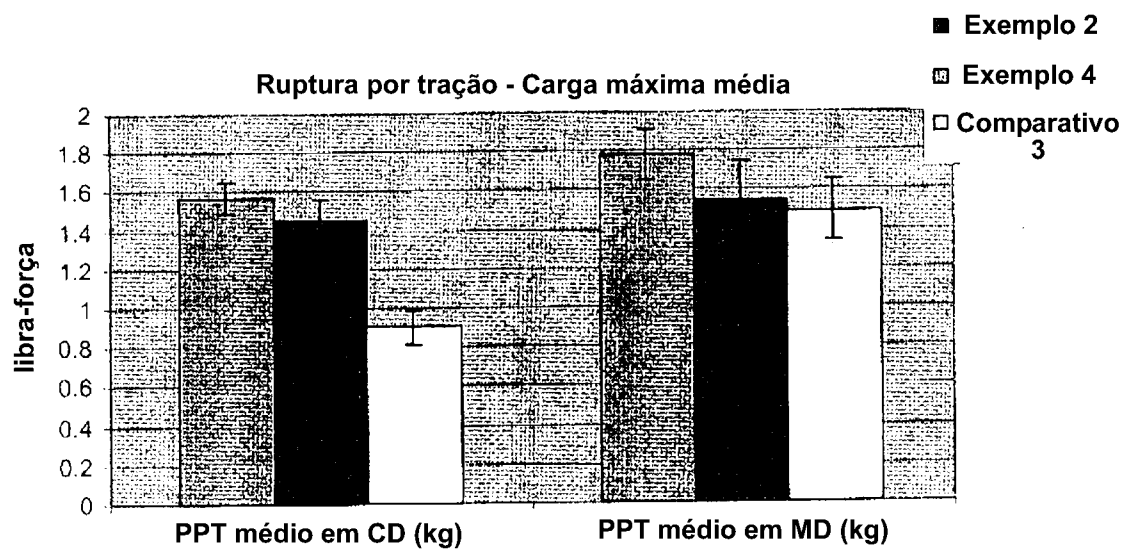


FIG.10

6/7

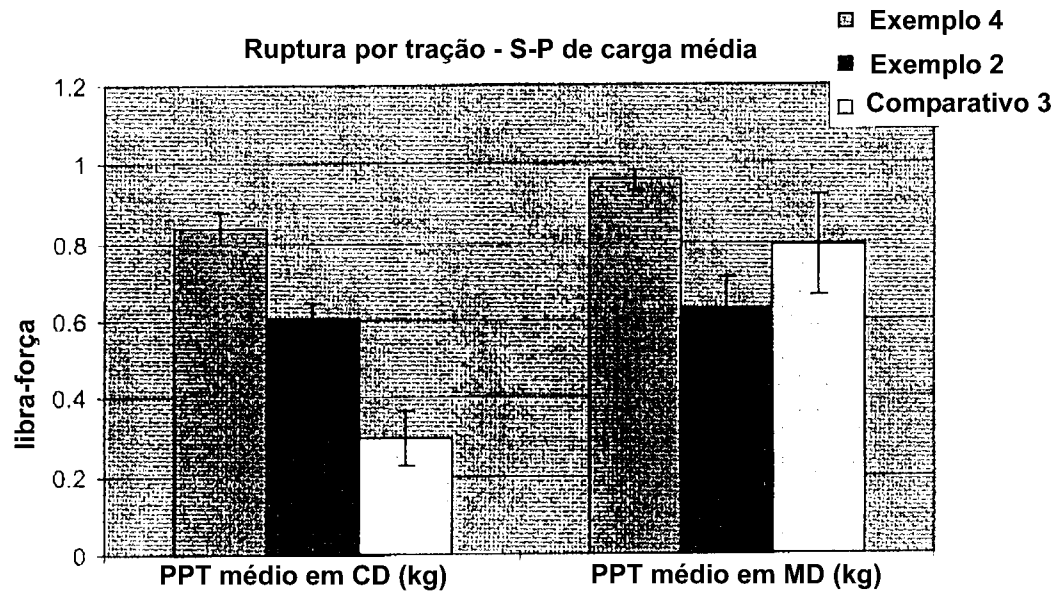


FIG.11

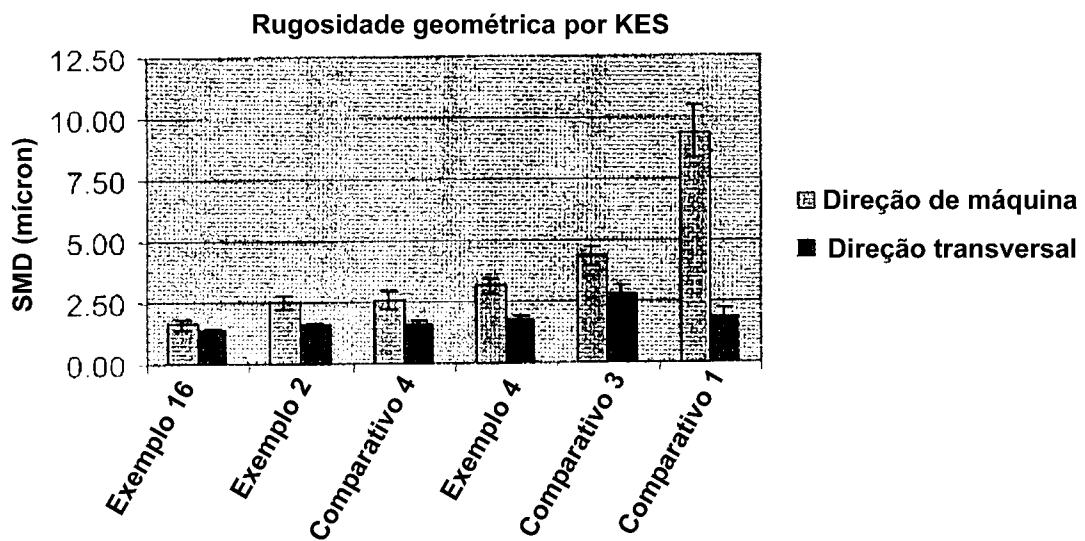


FIG.12

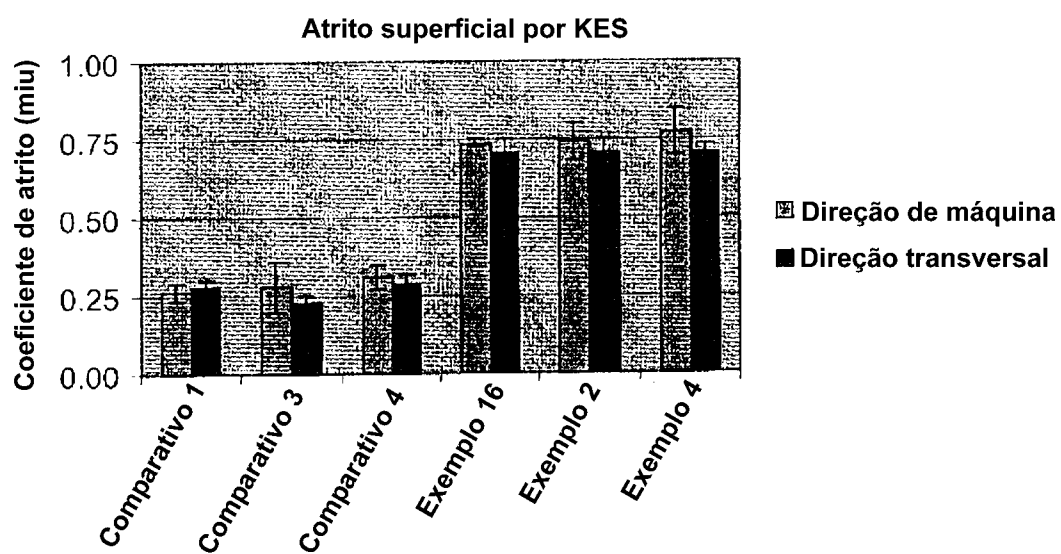


FIG.13