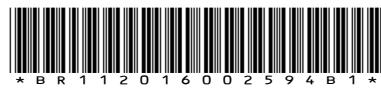




República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112016002594-6 B1**



**(22) Data do Depósito: 06/06/2014**

**(45) Data de Concessão: 17/08/2021**

**(54) Título:** MÉTODO PARA CONTROLAR SELETIVAMENTE O GRAU DE POROSIDADE EM UM MATERIAL POLIMÉRICO, E, MATERIAL POLIMÉRICO

**(51) Int.Cl.:** C08J 9/00; C08K 3/00; B29C 55/02; C08L 67/00; C08L 23/00; (...).

**(30) Prioridade Unionista:** 09/08/2013 US 61/863,933; 22/11/2013 US 61/907,602.

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

**(72) Inventor(es):** VASILY A. TOPOLKARAEV; RYAN J. MCENEANY; NEIL T. SCHOLL.

**(86) Pedido PCT:** PCT IB2014062036 de 06/06/2014

**(87) Publicação PCT:** WO 2015/019202 de 12/02/2015

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 04/02/2016

**(57) Resumo:** TÉCNICA PARA CONTROLAR SELETIVAMENTE A POROSIDADE DE UM MATERIAL POLIMÉRICO É fornecido um método para controlar seletivamente o grau de porosidade num material polimérico. O material é formado por uma composição termoplástica contendo um aditivo de microinclusão e um aditivo de nanoinclusão que são dispersos dentro de uma fase contínua de um polímero matriz na forma de domínios discretos. Pelo menos uma parte do material polimérico é deformada para que uma rede porosa seja formada nele. Além disso, pelo menos uma parte do material polimérico deformado é tratada com calor para que ele exiba um volume de poros menor do que o material antes do tratamento com calor. Desta forma, o material polimérico pode exibir um alto grau de flexibilidade inicial, mas esta flexibilidade pode ser seletivamente reduzida quando desejado.

MÉTODO PARA CONTROLAR SELETIVAMENTE O GRAU DE POROSIDADE EM UM MATERIAL POLIMÉRICO, E, MATERIAL POLIMÉRICO

### **Pedidos Relacionados**

**[001]** O presente pedido reivindica prioridade aos pedidos provisórios U.S. nº de série 61/863.933, depositado em 9 de agosto de 2013, e 61/907.602, depositado em 22 de novembro de 2013, que estão incorporados neste documento em sua totalidade por referência.

### **Fundamentos da Invenção**

**[002]** Esforços significativos foram feitos para produzir materiais poliméricos porosos para melhorar o uso de recursos naturais e a redução da pegada de carbono nos produtos acabados. A abordagem típica para iniciar a formação de poros em materiais poliméricos é pela criação de espuma do polímero usando agentes de expansão físicos ou químicos, que criam poros preenchidos com gás através do volume. Agentes de expansão químicos são compostos que sofrem uma reação química libertadora de gás que cria a estrutura de poros através do volume do polímero. Agentes de expansão físicos geralmente são gases comprimidos que são dispersos no polímero e que se expandem, criando poros. Independentemente disso, os processos de formação de espuma típicos induzem a baixa orientação molecular pois a formação dos poros ocorre quando o polímero se encontra no estado fundido. Isso reduz a resistência do fundido, levando assim a quebras em processos de produção de alta velocidade, com altas taxas de deformação (por exemplo, fiação de fibras, formação de película, moldagem, etc.). Outro problema com esses materiais é que, mesmo se eles puderem ser fabricados com êxito, eles tendem a ser rígidos e, assim, dificulta a manipulação em formas diferentes durante o uso do material.

**[003]** Assim, existe atualmente uma necessidade de uma técnica melhorada para a criação de poros em materiais poliméricos.

## Sumário da Invenção

**[004]** De acordo com uma modalidade da presente invenção, um método de controle do grau de porosidade em um material polimérico é divulgado. O material polimérico é formado por uma composição termoplástica que contém um aditivo de microinclusão e um aditivo de nano inclusão que são dispersos dentro de uma fase contínua de um polímero matriz na forma de domínios discretos, e pelo menos uma parte do material polimérico é deformada para que uma rede porosa seja formada nele. O método compreende o tratamento com calor de pelo menos uma parte do material polimérico deformado, em que o material tratado com calor exibe um volume de poros menor que o material antes do tratamento com calor.

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

## Breve Descrição das Figuras

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

**[007]** a Fig. 1 ilustra esquematicamente uma modalidade de um material polimérico que pode ser formado de acordo com a presente invenção;

**[008]** a Fig. 2 ilustra esquematicamente outra modalidade de um material polimérico que pode ser formado de acordo com a presente invenção;

**[009]** a Fig. 3 é uma vista em perspectiva de rolos ranhurados que podem ser usados para deformar um material polimérico de acordo com uma modalidade da presente invenção;

**[0010]** a Fig. 4 é uma vista transversal que mostra o acoplamento entre os dois rolos ranhurados da Fig. 3;

**[0011]** as Figs. 5-6 são microfotografias MEV da película não esticada do Exemplo 1, em que a película foi cortada perpendicular ao sentido da

máquina na Fig. 5 e paralela ao sentido da máquina na Fig. 6; e [0012] as Figs. 7-8 são microfotografias MEV da película esticada do Exemplo 1 (a película foi cortada paralela à orientação do sentido da máquina).

[0013] as Figs. 9-10 são microfotografias MEV da película não esticada do Exemplo 2, em que a película foi cortada perpendicular ao sentido da máquina na Fig. 9 e paralela ao sentido da máquina na Fig. 10; e

[0014] as Figs. 11-12 são microfotografias MEV da película esticada do Exemplo 2 (a película foi cortada paralela à orientação do sentido da máquina).

[0015] O uso repetido de caracteres de referência no presente relatório descritivo e nas figuras tem como objetivo representar características ou elementos iguais ou análogos da invenção.

#### **Descrição Detalhada das Modalidades Representativas**

[0016] Serão feitas referências detalhadas a diversas modalidades da invenção, com um ou mais exemplos descritos a seguir. Cada exemplo é fornecido à título de explicação da invenção, sem limitação da invenção. Na verdade, estará evidente aos versados na técnica que várias modificações e variações podem ser feitas na presente invenção sem se afastar do escopo ou do espírito da invenção. Por exemplo, características ilustradas ou descritas como parte de uma modalidade, podem ser usadas em outra modalidade para produzir ainda uma outra modalidade. Assim, pretende-se que a presente invenção abranja tais modificações e variações que estejam dentro do escopo das reivindicações anexas e seus equivalentes.

[0017] De forma geral, a presente invenção é direcionada a uma técnica para controlar seletivamente a porosidade em um material polimérico. O material polimérico é formado por uma composição termoplástica que contém um aditivo de microinclusão e um aditivo de nanoinclusão dispersos dentro de uma fase contínua que inclui um polímero matriz. Para iniciar a formação dos

poros, pelo menos uma parte do material polimérico é inicialmente deformada (por exemplo, dobramento, esticamento, torção, etc.) para transmitir energia para a interface da fase contínua e para os aditivos de inclusão, o que permite que eles se separem da interface para criar a rede porosa. O material também pode ser deformado em um estado sólido no sentido de que é mantido numa temperatura ("temperatura de deformação") abaixo da temperatura de fusão do polímero matriz. Dentre outras coisas, isto ajuda a garantir que as cadeias poliméricas não sejam alteradas em tal grau que a rede porosa se torne instável. Por exemplo, o material pode ser deformado numa temperatura de cerca de -50°C a cerca de 125°C, em algumas modalidades, de cerca de -25°C a cerca de 100°C, e, em algumas modalidades, de cerca de -20°C a cerca de 50°C. A temperatura de deformação também pode estar abaixo da temperatura de transição vítreia do componente com a temperatura de transição vítreia mais alta (por exemplo, polímero matriz, aditivo de microinclusão, etc.). Por exemplo, a temperatura de deformação pode ser, pelo menos, de cerca de 10°C, em algumas modalidades de pelo menos cerca de 20°C, e, em algumas modalidades de pelo menos cerca de 30°C abaixo da temperatura de transição vítreia do polímero matriz e/ou do aditivo de microinclusão.

**[0018]** Os aditivos de microinclusão e nanoinclusão também podem ser selecionados de modo que sejam pelo menos parcialmente incompatíveis com o polímero matriz, de modo que se tornam dispersos na fase contínua como domínios discretos em fase de microescala e nanoescala, respectivamente. Assim, quando a composição é submetida a uma força de deformação e de alongamento, regiões de cisalhamento localizado intenso e/ou regiões de intensidade de tensão (por exemplo, tensão normal) podem se formar próximas aos domínios de fase discreta em microescala como um resultado de concentrações de tensão que surgem da incompatibilidade dos materiais. Estas regiões de intensidade de cisalhamento e/ou de tensão

podem causar um descolamento inicial na matriz do polímero adjacente aos domínios em microescala. Notavelmente, no entanto, as regiões de intensidade de cisalhamento e/ou de tensão localizadas também podem ser criadas próximas aos domínios de fase discretos em nanoescala que se sobrepõem às regiões em microescala. Tais regiões de intensidade de cisalhamento e/ou de tensão sobrepostas fazem ainda com que o descolamento ocorra ainda mais na matriz do polímero, criando, desse modo, um número substancial de nanoporos adjacentes aos domínios em nanoescala e/ou aos domínios em microescala.

**[0019]** Uma que deformada da forma descrita acima, uma rede porosa é definida no material polimérico. Uma parte substancial dos poros pode ser de um tamanho em "nanoescala" ("nanoporos"), tais como aqueles com uma dimensão transversal média de cerca de 800 nanômetros ou menos, em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 250 nanômetros, e, em algumas modalidades, de cerca de 10 a cerca de 100 nanômetros. O termo "dimensão transversal" refere-se geralmente a uma dimensão característica (por exemplo, largura ou diâmetro) de um poro, que é substancialmente ortogonal a seu eixo principal (por exemplo, comprimento) e também normalmente ortogonal ao sentido da tensão aplicada durante a deformação. Tais nanoporos podem, por exemplo, constituir cerca de 15% em volume ou mais, em algumas modalidades cerca de 20% em volume ou mais, em algumas modalidades cerca de 30% em volume a cerca de 100% em volume, e, em algumas modalidades, de cerca de 40% em volume a cerca de 90% em volume de poro total no material polimérico.

**[0020]** Como indicado acima, a sobreposição das regiões de intensidade de cisalhamento e/ou de tensão criadas durante a deformação pode resultar na formação de poros adjacentes aos domínios em nanoescala e/ou domínios em microescala. Devido à natureza única do material e da forma que é formado, os poros podem tornar-se distribuídos dentro de áreas de faixas

alternadas, entre as quais arestas da matriz do polímero estão localizadas que se estendem geralmente perpendicular ao sentido da deformação. As arestas podem permanecer relativamente sem cavidades e rígidas. Entretanto, a matriz do polímero também pode formar pontes nas áreas de faixas que permanecem flexíveis por natureza devido à alta concentração dos poros nelas. A combinação dessas características pode resultar em um material que tenha a integridade estrutural devido à presença das arestas rígidas, contudo também capaz de flexionar e de dissipar a energia devido à presença das pontes relativamente flexíveis. Dentre outras coisas, isto aumenta a flexibilidade do material e permite que ele, por exemplo, seja formado mais facilmente usando processos de fabricação convencionais (por exemplo, fiação de fibra, formação de película, moldagem, etc.). A flexibilidade aumentada também permite que o material seja mais facilmente manipulado em fomas diferentes durante o uso de um artigo contendo o material.

**[0021]** Embora o material polimérico possa exibir um alto grau de flexibilidade inicial, um benefício importante da presente invenção é a capacidade de reduzir seletivamente esta flexibilidade quando desejado. Por exemplo, isto pode ser útil quando a flexibilidade for necessária para manipular um artigo (por exemplo, tubulação) em uma certa forma durante a instalação, mas quando a rigidez for necessária após o artigo ser instalado. Nesse aspecto, pelo menos uma parte do material polimérico deformado é submetida a um processo de tratamento com calor que aumenta sua rigidez, aumento a cristalinidade do material polimérico e reduzindo o tamanho de alguns ou de todos os poros como um resultado do encolhimento. Por exemplo, uma parte do material polimérico deformado pode ser aquecida a uma temperatura acima ou na temperatura de transição vítreia da matriz do polímero, tal como em cerca de 40° a cerca de 200°C, em algumas modalidades, de cerca de 50°C a cerca de 150°C, e, em algumas

modalidades, de cerca de 70 °C a cerca de 120 °C. Nessas temperaturas, o polímero começará a fluir e potencialmente a cristalizar para fazer com que os poros se desestabilizem e reduzam de tamanho.

**[0022]** Se desejado, o material polimérico inteiro pode ser tratado da forma descrita acima para aumentar a rigidez. Alternativamente, apenas certas partes do material podem ser tratadas, tal que o material que contém múltiplas zonas, uma ou mais das quais (por exemplo, "primeiras zonas") permaneça não tratado e, assim, tenha um certo grau de porosidade, enquanto uma ou mais das quais (por exemplo, "segundas zonas") são tratadas com calor e, assim, tenham um grau menor de porosidade. Normalmente, pelo menos uma das primeiras zonas é contígua a pelo menos a uma das segundas zonas. Não obstante, a configuração, forma e/ou o tamanho específicos das primeiras e segundas zonas não são essenciais e geralmente dependem da aplicação e propriedades específicas. Para fins de exemplificação apenas, a Fig. 1 mostra uma modalidade específica de um material polimérico 10 em que uma primeira zona não tratada 12 é disposta entre e contígua às segundas zonas tratadas com calor 14. A Fig. 2 mostra ainda outra modalidade de um material polimérico 110 em que uma segunda zona tratada com calor 114 é disposta entre e contígua às primeiras zonas não tratadas 112.

**[0023]** Independentemente das áreas específicas que são tratadas, o volume percentual médio ocupado pelos poros dentro de um dado volume de unidade do material antes ou sem o tratamento (por exemplo, primeira(s) zona(s)) é normalmente maior que o do material após o tratamento (por exemplo, segunda(s) zona(s)). Por exemplo, o volume médio de poros antes do tratamento ou dentre de uma primeira zona não tratada pode ser de cerca de 15% a cerca de 80% por cm<sup>3</sup>, em algumas modalidades de cerca de 20% a cerca de 70%, e, em algumas modalidades, de cerca de 30% a cerca de 60% por centímetro cúbico do material. Comparativamente, o material após

o tratamento com calor (por exemplo, dentro de uma segunda zona) pode, em alguns casos, carecer de poros ou ter um volume de poros menor, tal como menos que cerca de 40%, em algumas modalidades, menos que cerca de 30% e, em algumas modalidades, de 5% a cerca de 25%. A razão entre a densidade antes do tratamento ou dentro de uma primeira zona não tratada e a densidade após o tratamento pode ser de cerca de 0,1 a cerca de 0,95, em algumas modalidades, de cerca de 0,2 a cerca de 0,9, e, em algumas modalidades, de cerca de 0,3 a cerca de 0,8. Por exemplo, a densidade antes do tratamento ou dentro de uma primeira zona não tratada pode ser de cerca de 1,2 gramas por centímetro cúbico (“g/cm<sup>3</sup>”) ou menos, em algumas modalidades, de cerca de 1,0 g/cm<sup>3</sup> ou menos, em algumas modalidades, de cerca de 0,2 g/cm<sup>3</sup> a cerca de 0,8 g/cm<sup>3</sup>, e, em algumas modalidades, de cerca de 0,1 g/cm<sup>3</sup> a cerca de 0,6 g/cm<sup>3</sup>, enquanto a densidade após o tratamento pode ser maior que cerca de 0,6 g/cm<sup>3</sup>, em algumas modalidades, maior que cerca de 0,7 g/cm<sup>3</sup>, em algumas modalidades, maior que cerca de 0,8 g/cm<sup>3</sup>, e, em algumas modalidades, maior que cerca de 1 g/cm<sup>3</sup>.

**[0024]** Devido à redução dos volumes de poros e potencial aumento da cristalinidade após o tratamento com calor, pelo menos uma parte do material pode exibir um grau aumentado de rigidez. Ou seja, a razão entre o módulo de elasticidade no material antes do tratamento ou dentro de uma primeira zona não tratada e o módulo após o tratamento (por exemplo, dentro de uma segunda zona) pode ser de cerca de 0,1 a cerca de 0,95, em algumas modalidades, de cerca de 0,2 a cerca de 0,9, e, em algumas modalidades, de cerca de 0,3 a cerca de 0,8. Por exemplo, o módulo de elasticidade antes do tratamento ou dentro de uma primeira zona não tratada pode ser de cerca de 2500 Megapascais (“MPa”) ou menos, em algumas modalidades, de cerca de 2200 MPa ou menos, em algumas modalidades, de cerca de 50 MPa a cerca de 2000 MPa, e, em algumas modalidades, de cerca de 100 MPa a cerca de 1000 MPa, enquanto o módulo de elasticidade após o tratamento

pode ser maior que cerca de 1000 MPa, em algumas modalidades, maior que cerca de 1500 MPa, e, em algumas modalidades, maior que cerca de 2500 MPa, tal como determinado de acordo com ASTM D638-10 a 23°C.

**[0025]** Serão descritas agora diversas modalidades da presente invenção com mais detalhes.

I. Composição termoplástica

A. Polímero da matriz

**[0026]** Tal como indicado acima, a composição termoplástica contém uma fase contínua dentro da qual os aditivos de microinclusão e nanoinclusão encontram-se dispersos. A fase contínua contém um ou mais polímeros matriz, os quais constituem, tipicamente, cerca de 60% em peso a cerca de 99% em peso, em algumas modalidades de cerca de 75% em peso a cerca de 98% em peso, e, em algumas modalidades, de cerca de 80% em peso a cerca de 95% em peso da composição termoplástica. A natureza do(s) polímero(s) da matriz usado(s) para formar a fase contínua não é essencial e qualquer polímero adequado pode ser usado, tal como poliésteres, poliolefinas, polímeros estirênicos, poliamidas, etc. Em certas modalidades, por exemplo, os poliésteres podem ser usados na composição para formar a matriz polimérica. Qualquer um de uma variedade de poliésteres pode ser empregado, de forma geral, tal como poliésteres alifáticos, tais como policaprolactona, poliesteramidas, ácido polilático (PLA) e seus copolímeros, ácido poliglicólico, carbonatos de polialquíleno (por exemplo, carbonato de polietileno), copolímeros de poli-3-hidroxibutirato (PHB), poli-3-hidroxivalerato (PHV), poli-3-hidroxibutirato-co-4-hidroxibutirato, poli-3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato (PHBV), poli-3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato, poli-3-hidroxibutirato-co-3-hidroxioctanoato, poli-3-hidroxibutirato-co-3-hidroxidecanoato, poli-3-hidroxibutirato-co-3-hidroxiadecanoato, e polímeros alifáticos à base de succinato (por exemplo, succinato de polibutileno, succinato adipato de polibutileno,

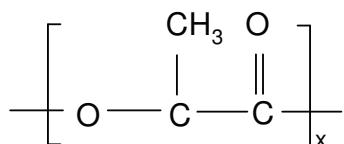
succinato de polietileno, etc.); copoliésteres alifáticos-aromáticos (por exemplo, tereftalato adipato de polibutileno, tereftalato adipato de polietileno, adipato isoftalato de polietileno, adipato isoftalato de polibutileno, etc.); poliésteres aromáticos (por exemplo, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, etc.); e assim por diante.

**[0027]** Em certos casos, a composição termoplástica pode conter pelo menos um poliéster que é rígido por natureza e, assim, ter uma temperatura de transição vítreia relativamente alta. Por exemplo, a temperatura de transição vítreia ("T<sub>g</sub>") pode ser de cerca de 0°C ou mais, em algumas modalidades, de cerca de 5°C a 100°C, em algumas modalidades, de cerca de 30°C a cerca de 80°C, e, em algumas modalidades, de cerca de 50°C a cerca de 75°C. O poliéster também pode ter uma temperatura de fusão de cerca de 140°C até cerca de 300°C, em algumas modalidades, de cerca de 150°C até cerca de 250°C, e, em algumas modalidades, de cerca de 160°C até cerca de 220°C. A temperatura de fusão pode ser determinada por meio de calorimetria exploratória diferencial de (differential scanning calorimetry - "DSC"), de acordo com ASTM D-3417. A temperatura de transição vítreia pode ser determinada pela análise mecânica dinâmica em conformidade com a ASTM E1640-09.

**[0028]** Um poliéster rígido particularmente adequado é o ácido polilático, que pode ser derivado geralmente de unidades monoméricas de qualquer isômero de ácido lático, tal como ácido lático levógiro ("ácido L-lático"), ácido lático dextrógiro ("ácido D-lático"), ácido meso-lático ou combinações dos mesmos. As unidades monoméricas também podem ser formadas por anidridos de qualquer isômero do ácido lático, incluindo L-lactídeo, D-lactídeo, meso-lactídeo ou combinações dos mesmos. Dímeros cílicos desses ácidos lácticos e/ou lactídeos também podem ser empregados. Qualquer método de polimerização conhecido, tal como a policondensação ou polimerização por abertura de anel, pode ser usado para polimerizar o

ácido lático. Uma pequena quantidade de um agente de extensão de cadeia (por exemplo, um composto di-isocianato, um composto epóxi ou anidrido ácido) também pode ser empregada. O ácido polilático pode ser um homopolímero ou um copolímero, tal como um que contenha unidades monoméricas derivadas do ácido L-lático e unidades monoméricas derivadas do ácido D-lático. Embora não seja necessária, a taxa do conteúdo de uma das unidades monoméricas derivadas do ácido L-lático e da unidade monomérica derivada do ácido D-lático é preferencialmente de cerca de 85% em mol ou mais, em algumas modalidades, de cerca de 90% em mol ou mais e, em outras modalidades, de cerca de 95% em mol ou mais. Vários ácidos poliláticos, cada um com uma razão diferente entre a unidade monomérica derivada do ácido L-lático e da unidade monomérica derivada do ácido D-lático, podem ser misturados em qualquer porcentagem aleatória. Claro, o ácido polilático pode ser misturado com outros tipos de polímeros (por exemplo, poliolefinas, poliésteres, etc.).

**[0029]** Em uma modalidade específica, o ácido polilático tem a seguinte estrutura geral:



**[0030]** Em exemplo específico de um polímero de ácido polilático adequado que pode ser usado na presente invenção está comercialmente disponível pela Biomer, Inc. de Krailling, Alemanha) sob o nome BIOMER™ L9000. Outros polímeros de ácido polilático adequados estão comercialmente disponíveis pela Natureworks LLC de Minnetonka, Minnesota (NATUREWORKS®) ou Mitsui Chemical (LACEA™). Ainda outros ácidos poliláticos adequados podem estar descritos nas Patentes U.S. nº 4.797.468; 5.470.944; 5.770.682; 5.821.327; 5.880.254; e 6.326.458.

**[0031]** O ácido polilático normalmente tem um número de peso molecular

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

**[0032]** O ácido polilático pode ter também uma viscosidade aparente de cerca de 50 a cerca de 600 Pascal-segundos (Pa·s), em algumas modalidades, de cerca de 100 a cerca de 500 Pa·s e, em algumas modalidades, de cerca de 200 a cerca de 400 Pa·s, conforme determinado numa temperatura de 190°C e uma taxa de cisalhamento de 1000 seg<sup>-1</sup>. A taxa de fluxo à fusão do ácido polilático (numa base seca) também pode variar de cerca de 0,1 a cerca de 40 gramas por 10 minutos, em algumas modalidades, de cerca de 0,5 a cerca de 20 gramas por 10 minutos, e, em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 15 gramas por 10 minutos, determinada numa carga de 2160 gramas e a 190°C.

**[0033]** Alguns tipos de poliéster puro (por exemplo, ácido polilático) podem absorver água do ambiente, tal que tenha um teor de umidade de cerca de 500 a 600 partes por milhão (“ppm”) ou ainda maior, com base no peso seco do ácido polilático inicial. O teor de umidade pode ser determinado de várias

maneiras, conforme é conhecido na técnica, tal como de acordo com ASTM D 7191-05, como descrito abaixo. Uma vez que a presença da água durante o processamento por fusão pode degradar hidroliticamente o poliéster e reduzir seu peso molecular, às vezes é desejado secar o poliéster antes de misturá-lo. Na maioria das modalidades, por exemplo, é desejado que o poliéster tenha um teor de umidade de cerca de 300 partes por milhão ("ppm") ou menos, em algumas modalidades, de cerca de 200 ppm ou menos, em algumas modalidades, de cerca de 1 a cerca de 100 ppm, antes da mistura com os aditivos de microinclusão e nanoinclusão. A secagem do poliéster pode ocorrer, por exemplo, numa temperatura de cerca de 50 °C a cerca de 100 °C e, em algumas modalidades, de cerca de 70 °C a cerca de 80 °C.

B. Aditivo de microinclusão

**[0034]** Tal como utilizado neste documento, o termo "aditivo de microinclusão" refere-se, geralmente, a qualquer material amorfó, cristalino ou semicristalino capaz de ser dispersado no interior da matriz polimérica na forma de domínios discreto de tamanho em microescala. Por exemplo, antes da deformação, os domínios podem ter uma dimensão transversal média de cerca de 0,05 µm a cerca de 30 µm, em algumas modalidades, de cerca de 0,1 µm a cerca de 25 µm, em algumas modalidades, de cerca de 0,5 µm a cerca de 20 µm, e, em algumas modalidades, de cerca de 1 µm a cerca de 10 µm. O termo "dimensão transversal" refere-se geralmente a uma dimensão característica (por exemplo, largura ou diâmetro) de um domínio, que é substancialmente ortogonal a seu eixo principal (por exemplo, comprimento) e também normalmente substancialmente ortogonal ao sentido da tensão aplicada durante a deformação. Embora formados normalmente a partir do aditivo de microinclusão, deve ser entendido que os domínios em microescala também podem ser formados a partir de uma combinação dos aditivos de microinclusão e nanoinclusão e/ou outros

componentes da composição.

**[0035]** O aditivo de microinclusão é geralmente polimérico por natureza e possui um peso molecular relativamente alto para ajudar a melhorar a resistência à fusão e estabilidade da composição termoplástica. Normalmente, o polímero de microinclusão pode ser geralmente imiscível com o polímero matriz. Dessa forma, o aditivo pode ser melhor espalhado como os domínios de fase discretos dentro de uma fase contínua do polímero matriz. Os domínios discretos são capazes de absorver energia decorrente de uma força externa, o que aumenta a rigidez e a resistência geral do material resultante. Os domínios podem ter vários formatos diferentes, tais como elípticos, esféricos, cilíndricos, em forma de placa, tubulares, etc. Em uma modalidademodalidade, por exemplo, os domínios têm uma forma bastante elíptica. A dimensão física de um domínio individual é, tipicamente, pequena o suficiente para minimizar a propagação de rachaduras através do material polimérico quando da aplicação de tensão externo, mas grande o suficiente para iniciar deformação plástica microscópica e permitir cisalhamento e/ou zonas de intensidade de tensão em e à volta de inclusões de partículas.

**[0036]** Embora os polímeros possam ser imiscíveis, o aditivo de microinclusão pode, no entanto, ser selecionado por ter um parâmetro de solubilidade que seja relativamente semelhante ao do polímero matriz. Isso pode melhorar a compatibilidade interfacial e a interação física dos limites das fases discreta e contínua e, assim, reduzir a probabilidade de ruptura do composto. Nesse aspecto, a razão entre o parâmetro de solubilidade para o polímero matriz e o do aditivo é normalmente de cerca de 0,5 a cerca de 1,5 e, em algumas modalidades, de cerca de 0,8 a cerca de 1,2. Por exemplo, o aditivo de microinclusão polimérico pode ter um parâmetro de solubilidade de cerca de 15 a cerca de 30 MJoules<sup>1/2</sup>/m<sup>3/2</sup> e, em algumas modalidades, de cerca de 18 a cerca de 22 MJoules<sup>1/2</sup>/m<sup>3/2</sup>, enquanto o ácido polilático pode

ter um parâmetro de solubilidade de cerca de 20,5 MJoules<sup>1/2</sup>/m<sup>3/2</sup>. O termo “parâmetro de solubilidade”, como usado neste documento, refere-se ao “Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand”, que é a raiz quadrada da densidade da energia coesiva e é calculada de acordo com a seguinte equação:

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

onde:

$\Delta H_v$  = calor de vaporização

$R$  = Constante ideal dos gases

$T$  = Temperatura

$V_m$  = Volume molecular

**[0037]** Os parâmetros de solubilidade de Hildebrand para diversos polímeros também estão disponíveis pela Solubility Handbook of Plastics, de Wyeych (2004), que está incorporado neste documento por referência.

**[0038]** O aditivo de microinclusão também pode ter uma determinada taxa de fluxo à fusão (ou viscosidade) para garantir que os domínios discretos e os poros resultantes possam ser mantidos adequadamente. Por exemplo, se a taxa de fluxo à fusão do aditivo for muito alta, ele tende a fluir e a se dispersar de forma incontrolável pela fase contínua. Isto resulta em domínios lamelares ou semelhantes a placa ou em estruturas de fase co-contínua que são difíceis de manter e também prováveis de rachar prematuramente. Por outro lado, se a taxa de fluxo à fusão do aditivo for muito baixa, ele tenderá a se aglutinar e formar domínios elípticos muito grandes, que são difíceis de dispersar durante a mistura. Isto poderá provocar uma distribuição irregular do aditivo por toda a fase contínua. Nesse aspecto, os presentes inventores descobriram que a razão entre a taxa de fluxo à fusão do aditivo de microinclusão e a taxa de fluxo à fusão do polímero matriz é normalmente de cerca de 0,2 a cerca de 8, em algumas modalidades, de cerca de 0,5 a cerca de 6 e, em algumas modalidades, de cerca de 1 a cerca de 5. O aditivo de

microinclusão pode, por exemplo, ter uma taxa de fluxo à fusão de cerca de 0,1 a cerca de 250 gramas por 10 minutos, em algumas modalidades, de cerca de 0,5 a cerca de 200 gramas por 10 minutos e, em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 150 gramas por 10 minutos, determinada numa carga de 2160 gramas e a 190°C.

**[0039]** Além das propriedades observadas acima, as características mecânicas do aditivo de microinclusão podem também ser selecionadas para alcançar a rede porosa desejada. Por exemplo, quando uma mistura do polímero matriz e do aditivo de microinclusão é aplicada com uma força externa, as concentrações de tensão (por exemplo, incluindo tensão normal ou de cisalhamento) e as zonas de produção de cisalhamento e/ou de plástico podem ser iniciadas ao redor e nos domínios de fase discreta como um resultado das concentrações de tensão que surgem de uma diferença no módulo elástico do aditivo e do polímero matriz. Concentrações maiores de tensão promovem um fluxo plástico localizado mais intenso nos domínios, permitindo que eles se tornem significativamente alongados quando tensões são aplicadas. Esses domínios alongados permitem que a composição apresente um comportamento mais flexível e macio do que o polímero matriz, tal como quando esta é uma resina de poliéster rígida. Para melhorar as concentrações de tensão, o aditivo de microinclusão pode ser selecionado para ter um módulo de elasticidade de Young relativamente baixo, em comparação ao polímero matriz. Por exemplo, a razão entre o módulo de elasticidade do polímero matriz e o do aditivo é normalmente de cerca de 1 a cerca de 250, em algumas modalidades, de cerca de 2 a cerca de 100 e, em algumas modalidades, de cerca de 2 a cerca de 50. O módulo de elasticidade do aditivo de microinclusão pode, por exemplo, variar de cerca de 2 a cerca de 1000 megapascais (MPa), em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 500 MPa e, em algumas modalidades, de cerca de 10 a cerca de 200 MPa. Por outro lado, o módulo de elasticidade do ácido

polilático, por exemplo, é normalmente de cerca de 800 MPa a cerca de 3000 MPa.

**[0040]** Embora uma grande variedade de aditivos de microinclusão possa ser empregada, exemplos especialmente adequados desses aditivos podem incluir polímeros sintéticos, como poliolefinas (por exemplo, polietileno, polipropileno, polibutileno, etc.); copolímeros estirênicos (por exemplo, estireno-butadieno-estireno, estireno-isopreno-estireno, estireno-etileno-propileno-estireno, estireno-etileno-butadieno-estireno, etc.); politetrafluoretílenos; poliésteres (por exemplo, poliéster reciclado, tereftalato de polietileno, etc.); acetatos de polivinila (por exemplo, poli(etileno vinil acetato), acetato de cloreto de polivinila, etc.); alcoóis polivinílicos (por exemplo, álcool polivinílico, poli(etileno vinil álcool), etc.); polivinil butiral; resinas acrílicas (por exemplo, poliacrilato, polimetilacrilato, polimetilmetacrilato, etc.); poliamidas (por exemplo, nylon); cloretos de polivinila; cloretos de polivinilideno; poliestirenos; poliuretanos, etc. As poliolefinas adequadas podem, por exemplo, incluir polímeros de etileno (por exemplo, polietileno de baixa densidade (“LDPE”), polietileno de alta densidade (“HDPE”), polietileno linear de baixa densidade (“LLDPE”), etc.), homopolímeros de propileno (por exemplo, sindiotáticos, atáticos, isotáticos, etc.), copolímeros de propileno e assim por diante.

**[0041]** Em uma determinada modalidade, o polímero é um polímero de propileno, tal como o homopolipropileno ou um copolímero de propileno. O polímero de propileno pode, por exemplo, ser formado por um homopolímero de polipropileno substancialmente isotático ou por um copolímero contendo quantidade igual ou menor que cerca de 10% do outro monômero, isto é, pelo menos cerca de 90% em peso do propileno. Tais homopolímeros podem ter um ponto de fusão de cerca de 160 °C a cerca de 170 °C.

**[0042]** Ainda em outra modalidade, a poliolefina pode ser um copolímero de etileno ou propileno com outra α-olefina, como uma α-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> ou uma

$\alpha$ -olefina C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>. Exemplos específicos de  $\alpha$ -olefinas adequadas incluem 1-buteno; 3-metil-1-buteno; 3,3-dimetil-1-buteno; 1-penteno; 1-penteno com um ou mais substituintes de metil, etil ou propil; 1-hexeno com um ou mais substituintes de metil, etil ou propil; 1-hepteno com um ou mais substituintes de metil, etil ou propil; 1-octeno com um ou mais substituintes de metil, etil ou propil; 1-noneno com um ou mais substituintes de metil, etil ou propil; 1-deceno substituído por etil, metil ou dimetil; 1-dodeceno; e estireno. Os comonômeros de  $\alpha$ -olefina particularmente desejados são 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno. O teor de etileno ou propileno de tais copolímeros pode variar de cerca de 60% em mol a cerca de 99% em mol, em algumas modalidades, de cerca de 80% em mol a cerca de 98,5% em mol, e, em algumas modalidades, de cerca de 87% em mol a cerca de 97,5% em mol. O teor de  $\alpha$ -olefina pode variar de cerca de 1% em mol a cerca de 40% em mol, em algumas modalidades, de cerca de 1,5% em mol a cerca de 15% em mol, e, em algumas modalidades, de cerca de 2,5% em mol a cerca de 13% em mol.

**[0043]** Exemplos de copolímeros de olefina para uso na presente invenção incluem copolímeros à base de etileno disponíveis sob a designação de EXACT™, da ExxonMobil Chemical Company de Houston, Texas. Outros copolímeros de etileno adequados estão disponíveis sob a designação de ENGAGE™, AFFINITY™, DOWLEX™ (LLDPE) e ATTANE™ (ULDPE) da Dow Chemical Company de Midland, Michigan. Outros polímeros de etileno adequados são descritos nas Patentes U.S. nºs. 4.937.299 para Ewen et al.; 5.218.071 para Tsutsui et al.; 5.272.236 para Lai, et al.; e 5.278.272 para Lai, et al. Copolímeros de propileno adequados também estão comercialmente disponíveis sob as designações de VISTAMAXX™ da ExxonMobil Chemical Co. de Houston, Texas; FINA™ (por exemplo, 8573) da Atofina Chemicals de Feluy, Bélgica; TAFMER™ disponível pela Mitsui Petrochemical Industries; e VERSIFY™, disponível pela Dow Chemical Co. de Midland,

Michigan. Homopolímeros de polipropileno adequados podem incluir polipropileno da Exxon Mobil 3155, resinas da Exxon Mobil Achieve™, e resina da Total M3661 PP. Outros exemplos de polímeros de propileno adequados são descritos nas Patentes U.S. nºs. 6.500.563 para Datta et al.; 5.539.056 para Yang et al.; e 5.596.052 para Resconi et al.

**[0044]** Uma grande variedade de técnicas conhecidas pode ser empregada, de forma geral, para formar os copolímeros de olefina. Por exemplo, os polímeros de olefina podem ser formados usando um radical livre ou um catalisador de coordenação (por exemplo, Ziegler-Natta). Preferencialmente, o polímero de olefina é formado por um catalisador de coordenação de sítio único, tal como um catalisador metalocênico. Tal sistema de catalisador produz copolímeros de etileno, nos quais o comonômero é distribuído aleatoriamente dentro de uma cadeia molecular e distribuído uniformemente entre as diferentes frações de peso molecular. Poliolefinas catalisadas por metaloceno são descritas, por exemplo, nas Patentes U.S. nºs 5.571.619 para McAlpin et al.; 5.322.728 para Davis et al.; 5.472.775 para Obijeski et al.; 5.272.236 para Lai et al.; e 6.090.325 para Wheat, et al. Exemplos de catalisadores metalocênicos incluem dicloreto de bis(*n*-butilciclopentadienil)titânio, dicloreto de bis(*n*-butilciclopentadienil)zircônio, cloreto de bis(ciclopentadienil)escândio, dicloreto de bis(indenil)zircônio, dicloreto de bis(metilciclopentadienil)titânio, dicloreto de bis(metilciclopentadienil)zircônio, cobaltoceno, tricloreto de ciclopentadieniltitânio, ferroceno, dicloreto de hafnoceno, dicloreto de isopropil(ciclopentadienil,-1-fluorenil)zircônio, dicloreto de molibdoceno, niqueloceno, dicloreto de nioboceno, rutenoceno, dicloreto de titanoceno, cloreto de zirconoceno hidratado, dicloreto de zirconoceno, e assim por diante. Os polímeros feitos usando catalisadores metalocênicos normalmente têm uma faixa estreita de peso molecular. Por exemplo, polímeros catalisados por metaloceno podem ter números de

polidispersividade ( $M_w/M_n$ ) abaixo de 4, distribuição controlada de ramificação de cadeia curta e isotaticidade controlada.

**[0045]** Independentemente dos materiais empregados, a porcentagem relativa do aditivo de microinclusão na composição termoplástica é selecionada para atingir as propriedades desejadas sem afetar significativamente as propriedades básicas da composição. Por exemplo, o aditivo de microinclusão é normalmente empregado numa quantidade de cerca de 1% em peso a cerca de 30% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 2% em peso a cerca de 25% em peso e, em algumas modalidades, de cerca de 5% em peso a cerca de 20% em peso da composição termoplástica, com base no peso da fase contínua (polímero(s) da matriz). A concentração do aditivo de microinclusão em toda a composição termoplástica pode constituir cerca de 0,1% em peso a cerca de 30% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 0,5% em peso a cerca de 25% em peso e, em algumas modalidades, de cerca de 1% em peso a cerca de 20% em peso.

#### C. Aditivo de nanoinclusão

**[0046]** Como usado neste documento, o termo "aditivo de nanoinclusão" refere-se geralmente a qualquer material amorfo, cristalino ou semicristalino que seja capaz de ser disperso dentro da matriz de polímero na forma de domínios discretos de um tamanho em nanoscala. Por exemplo, antes da deformação, os domínios podem ter uma dimensão transversal média de cerca de 1 a cerca de 1000 nanômetros, em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 800 nanômetros e, em algumas modalidades, de cerca de 10 a cerca de 500 nanômetros, e, em algumas modalidades, de cerca de 20 a cerca de 200 nanômetros. Deve ser igualmente compreendido que os domínios em nanoscala podem também ser formados a partir de uma combinação de aditivos de microinclusão e nanoinclusão e/ou outros componentes da composição. Por exemplo, o aditivo de nanoinclusão é

normalmente empregado numa quantidade de cerca de 0,05% em peso a cerca de 20% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 0,1% em peso a cerca de 10% em peso e, em algumas modalidades, de cerca de 0,5% em peso a cerca de 5% em peso da composição termoplástica, com base no peso da fase contínua (polímero(s) da matriz). A concentração do aditivo de nanoinclusão em toda a composição termoplástica pode ser de cerca de 0,01% em peso a cerca de 15% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 0,05% em peso a cerca de 10% em peso e, em algumas modalidades, de cerca de 0,3% em peso a cerca de 6% em peso da composição termoplástica.

**[0047]** O aditivo de nanoinclusão pode ser polimérico por natureza e possuir um peso molecular relativamente alto para ajudar a melhorar a resistência à fusão e estabilidade da composição termoplástica. Para aumentar sua capacidade de se tornar disperso nos domínios em nanoscalas, o aditivo de nanoinclusão também pode ser selecionado a partir de materiais que são geralmente compatíveis com o polímero matriz e com o aditivo de microinclusão. Isto pode ser particularmente útil quando o polímero matriz ou o aditivo de microinclusão possui uma fração polar, tal como um poliéster. Um exemplo de tal aditivo de nanoinclusão é uma poliolefina funcionalizada. O composto polar pode, por exemplo, ser fornecido por um ou mais grupos funcionais, e o componente apolar pode ser fornecido por uma olefina. O composto de olefina do aditivo de nanoinclusão pode geralmente ser formado por qualquer monômero de  $\alpha$ -olefina ramificado ou linear, oligômero ou polímero (incluindo copolímeros) derivados de um monômero de olefina, tal como descrito acima.

**[0048]** O grupo funcional do aditivo de nanoinclusão pode ser qualquer grupo, segmento e/ou bloco molecular que forneça um componente polar para a molécula e não seja compatível com o polímero matriz. Exemplos de segmento e/ou blocos moleculares não compatíveis com poliolefina podem

incluir acrilatos, estirenos, poliésteres, poliamidas, etc. O grupo funcional pode ter uma natureza iônica e compreender íons metálicos carregados. Grupos funcionais especialmente adequados são anidrido maleico, ácido maleico, ácido fumárico, maleimida, hidrazida do ácido maleico, um produto da reação do anidrido maleico e da diamina, anidrido metilnádico, anidrido dicloromaleico, amida do ácido maleico, etc. As poliolefinas modificadas por anidrido maleico são especialmente adequadas para uso na presente invenção. Essas poliolefinas modificadas são normalmente formadas pelo enxerto de anidrido maleico em um material da estrutura principal polimérica. Essas poliolefinas maleatadas estão disponíveis pela E. I. du Pont de Nemours and Company sob a designação de Fusabond®, tal como a série P (polipropileno modificado quimicamente), série E (polietileno modificado quimicamente), série C (acetato de etileno vinil modificado quimicamente), série A (copolímeros ou terpolímeros de acrilato de etileno modificados quimicamente) ou série N (etileno-propileno, monômero de dieno de etileno-propileno ("EPDM") ou etileno-octeno modificados quimicamente). Alternativamente, as poliolefinas maleatadas também estão disponíveis pela Chemtura Corp. sob a designação de Polybond® e Eastman Chemical Company sob a designação de Eastman série G.

**[0049]** Em certas modalidades, o aditivo de nanoinclusão também pode ser reativo. Um exemplo desse aditivo de nanoinclusão reativo é um poliepóxido que contém, em média, pelo menos dois anéis de oxirano por molécula. Sem a intenção de se limitar pela teoria, acredita-se que essas moléculas de poliepóxido podem induzir uma reação do polímero matriz (por exemplo, poliéster) sob determinadas condições, melhorando, desse modo, sua resistência à fusão sem reduzir significativamente a temperatura de transição vítreia. A reação pode envolver a extensão da cadeia, a ramificação de cadeia lateral, enxerto, formação de copolímero, etc. A extensão da cadeia, por exemplo, pode ocorrer por meio de uma variedade de vias reativas

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

**[0050]** Nesse aspecto, os presentes inventores descobriram que poliepóxidos com uma funcionalidade de epóxi relativamente baixa são particularmente eficazes, o que pode ser quantificado por se "peso equivalente em epóxi". O peso equivalente em epóxi reflete a quantidade de resina que contém uma molécula de um grupo epóxi, e pode ser calculado dividindo o peso molecular médio em número do modificador pelo número de grupos epóxi na molécula. O poliepóxido da presente invenção normalmente tem um peso molecular médio em número de cerca de 7.500 a cerca 250.000 gramas por mol, em algumas modalidades, de cerca de 15.000 a cerca de 150.000 gramas por mol e, em algumas modalidades, de cerca de 20.000 a cerca de 100.000 gramas por mol, com um índice de polidispersividade que varia de 2,5 a 7. O poliepóxido pode conter menos de 50, em algumas modalidades, de 5 a 45 e, em algumas modalidades, de 15 a 40 grupos epóxi. Por sua vez, o peso equivalente em epóxi pode ser menor que cerca de 15.000 gramas por mol, em algumas modalidades, de cerca de 200 a cerca de 10.000 gramas por mol e, em algumas modalidades, de cerca de 500 a

cerca de 7.000 gramas por mol.

**[0051]** O poliepóxido pode ser um homopolímero ou copolímero linear ou ramificado (por exemplo, aleatório, enxerto, bloco, etc.) contendo grupos epóxi terminais, unidades de oxirano esquelético, e/ou grupos epóxi pendentes. Os monômeros empregados para formar esses poliepóxidos podem variar. Em uma modalidade específica, por exemplo, o poliepóxido contém pelo menos um componente monomérico (met)acrílico epóxi-funcional. Conforme usado neste documento, o termo “(met)acrílico” inclui monômeros acrílicos e metacrílicos, bem como seus sais ou ésteres, tais como monômeros de acrilato e metacrilato. Por exemplo, os monômeros (met)acrílicos epóxi-funcionais adequados podem incluir, mas não estão limitados a, aqueles contendo grupos 1,2-epóxi, tais como acrilato de glicidil e metacrilato de glicidil. Outros monômeros epóxi-funcionais adequados incluem o alil glicidil éter, etacrilato de glicidil e itaconato de glicidil.

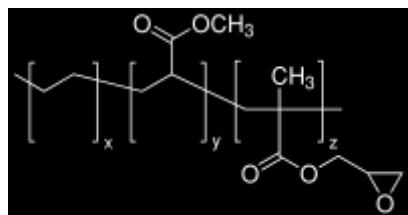
**[0052]** O poliepóxido normalmente tem um peso molecular relativamente alto, como indicado acima, para que possa não apenas resultar na extensão de cadeia, mas também a atingir a morfologia desejada da mistura. A taxa de fluxo à fusão resultante do polímero está, assim, normalmente dentro de uma faixa de cerca de 10 a cerca de 200 gramas por 10 minutos, em algumas modalidades, de cerca de 40 a cerca de 150 gramas por 10 minutos e, em algumas modalidades, de cerca de 60 a cerca de 120 gramas por 10 minutos, determinada numa carga de 2160 gramas e a uma temperatura de 190°C.

**[0053]** Se desejado, monômeros adicionais também podem ser empregados no poliepóxido para ajudar a atingir o peso molecular desejado. Esses monômeros podem variar e incluir, por exemplo, monômeros de éster, monômeros (meta)acrílicos, monômeros de olefina, monômeros de amida, etc. Em uma determinada modalidademodalidade, por exemplo, o poliepóxido inclui pelo menos um monômero  $\alpha$ -olefina linear ou ramificado, como aqueles com 2 a 20 átomos de carbono e preferencialmente com 2 a 8

átomos de carbono. Exemplos específicos incluem etileno, propileno, 1-buteno; 3-metil-1-buteno; 3,3-dimetil-1-buteno; 1-penteno; 1-penteno com um ou mais substituintes de metil, etil ou propil; 1-hexeno com um ou mais substituintes de metil, etil ou propil; 1-hepteno com um ou mais substituintes de metil, etil ou propil; 1-octeno com um ou mais substituintes de metil, etil ou propil; 1-noneno com um ou mais substituintes de metil, etil ou propil; 1-deceno substituído por etil, metil ou dimetil; 1-dodeceno; e estireno. Os comonômeros de  $\alpha$ -olefina particularmente desejados são etileno e propileno.

**[0054]** Outro monômero adequado pode incluir um monômero (met)acrílico que não seja epóxi-funcional. Exemplos desses monômeros (met)acrílicos podem incluir acrilato de metil, acrilato de etil, acrilato de n-propil, acrilato de i-propil, acrilato de n-butil, acrilato de s-butil, acrilato de i-butil, acrilato de t-butil, acrilato de n-amil, acrilato de i-amil, acrilato de isobornil, acrilato de n-hexil, acrilato de 2-etylbutil, acrilato de 2-etylhexil, acrilato de n-octil, acrilato de n-decil, acrilato de metilciclohexil, acrilato de ciclopentil, acrilato de ciclohexil, metacrilato de metil, metacrilato de etil, metacrilato de 2-hidroxietil, metacrilato de n-propil, metacrilato de n-butil, metacrilato de i-propil, metacrilato de i-butil, metacrilato de n-amil, metacrilato de n-hexil, metacrilato de i-amil, metacrilato de s-butil, metacrilato de t-butil, metacrilato de 2-etylbutil, metacrilato de metilciclohexil, metacrilato de cinamil, metacrilato de crotil, metacrilato de ciclohexil, metacrilato de ciclopentil, metacrilato de 2-etoxietil, metacrilato de isobornil, etc., bom como combinações dos mesmos.

**[0055]** Em uma modalidade particularmente desejável da presente invenção, o poliepóxido é um terpolímero formado por um componente monomérico (met)acrílico epóxi-funcional, um componente monomérico de  $\alpha$ -olefina, e um componente monomérico (met)acrílico não epóxi-funcional. Por exemplo, o poliepóxido pode ser metacrilato de poli(etileno-co-metilacrilato-co-glicidil), que tem a seguinte estrutura:



em que x, y e z são 1 ou maiores.

**[0056]** O monômero epóxi-funcional pode ser transformado em um polímero usando uma variedade de técnicas conhecidas. Por exemplo, um monômero contendo grupos funcionais polares pode ser enxertado na estrutura principal de um polímero para formar um copolímero de enxerto. Tais técnicas de enxerto são bem conhecidas na técnica e descritas, por exemplo, na Patente U.S. nº 5.179.164. Em outras modalidades, um monômero contendo grupos epóxi-funcionais pode ser copolimerizado com um monômero para formar um bloco ou copolímero aleatório usando técnicas conhecidas de polimerização de radical livre, tais como reações de alta pressão, sistemas de reação com catalisador Ziegler-Natta, sistemas de reação com catalisador de sítio único (por exemplo, metalloceno), etc.

**[0057]** A parte relativa do(s) componente(s) monomérico(s) pode ser selecionada para atingir um equilíbrio entre a reatividade de epóxi e a taxa de fluxo à fusão. Mais especificamente, um alto teor de monômero de epóxi pode resultar em uma boa reatividade com o polímero matriz, mas um teor muito alto pode reduzir a taxa de fluxo à fusão de tal forma que o poliepóxido afete negativamente a resistência à fusão da mistura de polímero. Assim, na maioria das modalidades, o(s) monômero(s) (met)acrílico(s) epóxi-funcionais constitui(em) cerca de 1% em peso a cerca de 25% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 2% em peso a cerca de 20% em peso e, em algumas modalidades, de cerca de 4% em peso a cerca de 15% em peso do copolímero. O(s) monômero(s) de  $\alpha$ -olefina também pode(m) constituir de cerca de 55% em peso a cerca de 95% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 60% em peso a cerca de 90% em peso e, em algumas

modalidades, de cerca de 65% em peso a cerca de 85% em peso do copolímero. Quando empregados, outros componentes monoméricos (por exemplo, monômeros (met)acrílicos não epóxi-funcionais) podem constituir de cerca de 5% em peso a cerca de 35% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 8% em peso a cerca de 30% em peso e, em algumas modalidades, de cerca de 10% em peso a cerca de 25% em peso do copolímero. Um exemplo específico de um poliepóxido adequado que pode ser usado na presente invenção está comercialmente disponível pela Arkema sob o nome de LOTADER® AX8950 ou AX8900. O LOTADER® AX8950, por exemplo, tem uma taxa de fluxo à fusão de 70 a 100 g/10 min e tem um teor de monômero de metacrilato de glicidil de 7% em peso a 11% em peso, um teor de monômero de acrilato de metil de 13% em peso a 17% em peso, e um teor de monômero de etileno de 72% em peso a 80% em peso. Outro poliepóxido adequado está comercialmente disponível pela DuPont sob o nome de ELVALOY® PTW, que é um terpolímero de etileno, acrilato de butil, e metacrilato de glicidil e tem uma taxa de fluxo à fusão de 12 g/10 min.

**[0058]** Além de controlar o tipo e o teor relativo dos monômeros usados para formar o poliepóxido, a porcentagem em peso geral também pode ser controlada para atingir os benefícios desejados. Por exemplo, se o nível de modificação for muito baixo, o aumento desejado na resistência à fusão e nas propriedades mecânicas pode não ser obtido. Os presentes inventores também descobriram, no entanto, que se o nível de modificação for muito alto, o processamento poderá ficar restrita devido às fortes interações moleculares (por exemplo, reticulação) e formação de rede física pelos grupos epóxi-funcionais. Assim, o poliepóxido é normalmente empregado em uma quantidade de cerca de 0,05% em peso a cerca 10% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 0,1% em peso a cerca de 8% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 0,5% em peso a cerca de 5% em peso e, em algumas modalidades, de cerca de 1% em peso a cerca de 3% em

peso, com base no peso do polímero matriz empregado na composição. O poliepóxido também pode constituir cerca de 0,05% em peso a cerca de 10% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 0,05% em peso a cerca de 8% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 0,1% em peso a cerca de 5% em peso e, em algumas modalidades, de cerca de 0,5% em peso a cerca de 3% em peso, com base no peso total da composição.

**[0059]** Outros aditivos de nanoinclusão de reação também podem ser empregados na presente invenção, como polímeros funcionalizados com oxazolina, polímeros funcionalizados com cianeto, etc. Quando empregados, esses aditivos de nanoinclusão reativos podem ser empregados dentro das concentrações indicadas acima para o poliepóxido. Em uma modalidade específica, uma poliolefina enxertada com oxazolina pode ser empregada ou seja, uma poliolefina enxertada com um monômero contendo um anel de oxazolina. A oxazolina pode incluir uma 2-oxazolina, tal como 2-vinil-2-oxazolina (por exemplo, 2-isopropenil-2-oxazolina), 2-graxo-alquil-2-oxazolina (por exemplo, obteníveis pela etanolamina de ácido oleico, ácido linoleico, ácido palmitoleico, ácido gadoleico, ácido erúcico e/ou ácido araquidônico) e combinações dos mesmos. Em outra modalidade, a oxazolina pode ser selecionada dentre maleinato de ricinoloxazolina, undecil-2-oxazolina, soja-2-oxazolina, rícino-2-oxazolina e combinações dos mesmos, por exemplo. Ainda em outra modalidade, a oxazolina é selecionada dentre 2-isopropenil-2-oxazolina, 2-isopropenil-4,4-dimetil-2-oxazolina e combinações dos mesmos.

**[0060]** Nanocargas também podem ser usadas, tais como negro de carbono, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, nanoargilas, nanopartículas metálicas, nanossílica, nanoalumina, etc. Nanoargilas são especialmente adequadas. O termo "nanoargila" refere-se geralmente a nanopartículas de um material de argila (um mineral de ocorrência natural, um mineral organicamente modificado ou um nanomaterial sintético), que normalmente

têm uma estrutura de plaquetas. Exemplos de nanoargilas incluem, por exemplo, montmorillonita (estrutura de argila esmectite em camadas 2:1), bentonita (filossilicato de alumínio formado principalmente por montmorillonita), caulinita (aluminossilicato 1:1 tendo uma estrutura lamelar e da fórmula empírica  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ), Halloysite (aluminossilicato 1:1 tendo uma estrutura tubular e de fórmula empírica  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ), etc. Um exemplo de uma nanoargila adequada é Cloisite®, que é uma nanoargila de montmorillonita e está comercialmente disponível junto à Southern Clay Products, Inc. Outros exemplos de nanoargilas sintéticas incluem, mas não estão limitados a uma nanoargila hidróxido misto de metal, nanoargila de hidróxido em camada dupla (por exemplo, sepiocita), laponita, hectorita, saponita, indonita, etc.

**[0061]** Se desejado, a nanoargila pode conter um tratamento de superfície para ajudar a melhorar a compatibilidade com o polímero matriz (por exemplo, poliéster). O tratamento de superfície pode ser orgânico ou inorgânico. Em uma modalidade, é empregado um tratamento de superfície orgânico que é obtido pela reação de um cátion orgânico com a argila. Cátions orgânicos adequados podem incluir, por exemplo, compostos de amônio organoquaternário que são capazes de trocar cátions com a argila, tais como o dimetil-bis[sebo hidrogenado] de cloreto de amônio (2M2HT), benzil metil bis[sebo hidrogenado] de cloreto de amônio (MB2HT), metil tris[alquilo de sebo hidrogenado] cloreto de (M3HT), etc. Exemplos de nanoargilas orgânicas disponíveis comercialmente podem incluir, por exemplo, Dellite® 43B (Laviosa Chimica de Livorno, Itália), que é uma argila de montmorilonite modificada com de amônio de sebo dimetil benzil hidrogenado. Outros exemplos incluem Cloisite® 25A e Cloisite® 30B (Southern Clay Products) e Nanofil 919 (Süd Chemie). Se desejado, a nanocarga pode ser misturada com uma resina transportadora para formar um masterbatch que aumenta a compatibilidade do aditivo com os outros

polímeros na composição. Resinas transportadoras particularmente adequadas incluem, por exemplo, poliésteres (por exemplo, ácido polilático, tereftalato de polietileno, etc.); poliolefinas (por exemplo, polímeros de etileno, polímeros de propileno, etc.); e assim por diante, conforme descrito em mais detalhes acima.

**[0062]** Em determinadas modalidades da presente invenção, vários aditivos de nanoinclusão podem ser empregados em combinação. Por exemplo, um primeiro aditivo de nanoinclusão (por exemplo, poliepóxido) pode ser disperso na forma de domínios com uma dimensão transversal média de cerca de 50 a cerca de 500 nanômetros, em algumas modalidades, de cerca de 60 a cerca de 400 nanômetros, e, em algumas modalidades, de cerca de 80 a cerca de 300 nanômetros. Um segundo aditivo de nanoinclusão (por exemplo, nanocarga) também pode ser disperso na forma de domínios que são menores que o primeiro aditivo nanoinclusivo, tal como aqueles com uma dimensão transversal média de cerca de 1 a cerca de 50 nanômetros, em algumas modalidades, de cerca de 2 a cerca de 45 nanômetros, e, em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 40 nanômetros. Quando empregados, o primeiro e/ou segundo aditivos de nanoinclusão normalmente constituem de cerca de 0,05% em peso a cerca de 20% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 0,1% em peso a cerca de 10% em peso, e, em algumas modalidades, de cerca de 0,5% em peso a cerca de 5% em peso da composição termoplástica, com base no peso da fase contínua (polímero(s) da matriz). A concentração do primeiro e/ou segundo aditivos de nanoinclusão na composição termoplástica inteira pode de cerca de 0,01% em peso a cerca de 15% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 0,05% em peso a cerca de 10% em peso, e, em algumas modalidades, de cerca de 0,1% em peso a cerca de 8% em peso da composição termoplástica.

D. Outros componentes

**[0063]** Uma ampla variedade de ingredientes pode ser usada na composição por diversos motivos diferentes. Por exemplo, em uma modalidade específica, um modificador interfásico também pode ser empregado na composição termoplástica para ajudar a reduzir o grau de atrito e conectividade entre o aditivo de microinclusão e o polímero matriz e, assim, aumentar o grau e a uniformidade da descolagem. Desse modo, os poros podem ser distribuídos de uma forma mais homogênea por toda a composição. O modificador pode estar na forma líquida ou semissólida em temperatura ambiente (por exemplo, 25 °C) para que possua uma viscosidade relativamente baixa, permitindo que seja incorporado mais facilmente na composição termoplástica e migre mais facilmente para as superfícies do polímero. Nesse aspecto, a viscosidade cinemática do modificador interfásico é normalmente de cerca de 0,7 a cerca de 200 centistokes ("cs"), em algumas modalidades, de cerca de 1 a cerca de 100 cs e, em algumas modalidades, de cerca de 1,5 a cerca de 80 cs, determinada a 40 °C. Além disso, o modificador interfásico é também normalmente hidrofóbico para que tenha uma afinidade pelo aditivo de microinclusão, resultando, por exemplo, em uma alteração na tensão interfacial entre o polímero matriz e o aditivo. Ao reduzir as forças físicas nas interfaces entre o polímero matriz e o aditivo de microinclusão, acredita-se que a natureza hidrofóbica, de baixa viscosidade, do modificador possa ajudar a facilitar a descolagem. Conforme usado neste documento, o termo "hidrofóbico" normalmente se refere a um material que tem um ângulo de contato da água e ar de cerca de 40 ° ou mais e, em alguns casos, de cerca de 60 ° ou mais. Em contrapartida, o termo "hidrofílico" normalmente se refere a um material que tem um ângulo de contato da água e ar menor que cerca de 40 °. Um teste adequado para medir o ângulo de contato é o ASTM D5725-99 (2008).

**[0064]** Modificadores interfásicos hidrofóbicos, de baixa viscosidade,

adequados podem incluir, por exemplo, silicones, copolímeros de silicone-poliéter, poliésteres alifáticos, poliésteres aromáticos, alquíleno glicóis (por exemplo, etíleno glicol, dietíleno glicol, trietíleno glicol, tetraetíleno glicol, propileno glicol, polietíleno glicol, polipropileno glicol, polibutileno glicol, etc.), alcano dióis (por exemplo, 1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pantanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, etc.), óxidos de amina (por exemplo, óxido de octildimetilamina), ésteres de ácido graxo, amidas de ácido graxo (por exemplo, oleamida, erucamida, estearamida, etíleno bis(estearamida), etc.), óleos minerais e vegetais, e assim por diante. Um líquido ou semissólido particularmente adequado é o poliéter poliol, tal como o comercialmente disponível sob o nome Pluriol® WI da BASF Corp. Outro modificador adequado é um éster parcialmente renovável, tal como o comercialmente disponível sob o nome HALLGREEN® IM da Hallstar.

**[0065]** Quando empregado, o modificador interfásico pode constituir de cerca de 0,1% em peso a cerca de 20% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 0,5% em peso a cerca de 15% em peso, e, em algumas modalidades, de cerca de 1% em peso a cerca de 10% em peso da composição termoplástica, com base no peso da fase contínua (polímero(s) da matriz). A concentração dos modificadores interfásicos em toda a composição termoplástica pode constituir de cerca de 0,05% em peso a cerca de 20% em peso, em algumas modalidades de cerca de 0,1% em peso a cerca de 15% em peso e, em algumas modalidades, de cerca de 0,5% em peso a cerca de 10% em peso.

**[0066]** Quando empregado nas quantidades observadas acima, o modificador interfásico terá uma característica que permite que ele migre facilmente para a superfície interfacial dos polímeros e facilitem o descolamento sem danificar as propriedades de fusão gerais da composição

termoplástica. Por exemplo, o modificador interfásico normalmente não tem um efeito plastificante sobre o polímero pela redução de sua temperatura de transição vítreia. Pelo contrário, os presentes inventores descobriram que a temperatura de transição vítreia da composição termoplástica pode ser substancialmente igual à do polímero matriz inicial. Nesse aspecto, a razão entre a temperatura vítreia da composição e aquela do polímero matriz é normalmente de cerca de 0,7 a cerca de 1,3, em algumas modalidades, de cerca de 0,8 a cerca de 1,2, e, em algumas modalidades, de cerca de 0,9 a cerca de 1,1. A composição termoplástica pode, por exemplo, ter uma temperatura de transição vítreia de cerca de 35°C a cerca de 80°C, em algumas modalidades de cerca de 40°C a cerca de 80°C e, em algumas modalidades, de cerca de 50°C a cerca de 65°C. O índice de fluidez da composição termoplástica também pode ser parecido com o do polímero matriz. Por exemplo, a taxa de fluxo à fusão da composição (numa base seca) pode ser de cerca de 0,1 a cerca de 70 gramas por 10 minutos, em algumas modalidades, de cerca de 0,5 a cerca de 50 gramas por 10 minutos e, em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 25 gramas por 10 minutos, determinada numa carga de 2160 gramas e a uma temperatura de 190°C.

**[0067]** Compatibilizantes também podem ser empregados para melhorar a aderência interfacial e reduzir a tensão interfacial entre o domínio e a matriz, permitindo, assim, a formação de domínios menores durante a mistura. Exemplos de compatibilizantes adequados podem incluir, por exemplo, copolímeros funcionalizados com epóxi ou frações químicas de anidrido maleico. Um exemplo de um compatibilizante de anidrido maleico é o anidrido maleico enxertado com polipropileno, que está comercialmente disponível pela Arkema sob os nomes Orevac™ 18750 e Orevac™ CA 100. Quando empregados, os compatibilizadores podem constituir de cerca de 0,05% em peso a cerca de 10% em peso, em algumas modalidades, de cerca

de 0,1% em peso a cerca de 8% em peso, e, em algumas modalidades, de cerca de 0,5% em peso a cerca de 5% em peso da composição termoplástica, com base no peso da matriz de fase contínua.

**[0068]** Outros materiais adequados que também podem ser usados na composição termoplástica, tais como catalisadores, antioxidantes, estabilizantes, surfactantes, ceras, solventes sólidos, preenchedores, agentes de nucleação (por exemplo, carbonato de cálcio, etc.), compostos particulados, e outros materiais adicionados para aumentar a processabilidade e as propriedades mecânicas da composição termoplástica. No entanto, um aspecto benéfico da presente invenção é que boas propriedades podem ser fornecidas sem a necessidade de diversos aditivos convencionais, tais como agentes de expansão (por exemplo, clorofluorocarbonos, hidroclorofluorocarbonos, hidrocarbonetos, dióxido de carbono, dióxido de carbono supercrítico, nitrogênio, etc.) e plastificantes (por exemplo, polietilenoglicol sólido ou semissólido). Na verdade, a composição termoplástica pode ser geralmente livre de agentes de expansão e/ou plastificantes. Por exemplo, os agentes de expansão e/ou plastificantes podem estar presentes numa quantidade de não mais de cerca de 1% em peso, em algumas modalidades, não mais de cerca de 0,5% em peso, e, em algumas modalidades, de cerca de 0,001% em peso a cerca de 0,2% em peso da composição termoplástica. Além disso, devido às propriedades de branqueamento por tensão, conforme descrito com mais detalhes abaixo, a composição resultante pode atingir uma cor opaca (por exemplo, branca) sem a necessidade de pigmentos convencionais, tais como dióxido de titânio. Em certas modalidades, por exemplo, os pigmentos podem estar presentes numa quantidade de não mais que cerca de 1% em peso, em algumas modalidades, não mais que cerca de 0,5% em peso e, em algumas modalidades, de cerca de 0,001% em peso a cerca de 0,2% em peso da composição termoplástica.

## II. Mistura

**[0069]** Para formar a composição termoplástica, os componentes são, tipicamente, misturados usando-se uma ou uma variedade de técnicas conhecidas. Em uma modalidade, por exemplo, os componentes podem ser fornecidos separadamente ou em combinação. Por exemplo, os componentes podem ser primeiro misturados a seco para formar uma mistura seca essencialmente homogênea, e podem ser fornecidos simultaneamente ou em sequência a um dispositivo de processamento por fusão que mistura dispersivamente os materiais. Podem ser empregadas técnicas de processamento por fusão em descontínuas e/ou contínuas. Por exemplo, um misturador/amassador, misturador Banbury, misturador contínuo Farrel, extrusora de rosca única, extrusora de rosca dupla, laminadores, etc., podem ser usados para misturar e processar os materiais por fusão. Dispositivos de processamento por fusão particularmente adequados podem ser uma extrusora de rosca dupla de co-rotação (por exemplo, extrusora ZSK-30 disponível pela Werner & Pfleiderer Corporation de Ramsey, Nova Jersey ou uma extrusora USALAB 16 Thermo Prism™, disponível pela Thermo Electron Corp., Stone, Inglaterra). Essas extrusoras podem incluir portas de alimentação e de ventilação e proporcionar uma mistura distributiva e dispersiva de alta intensidade. Por exemplo, os componentes podem ser introduzidos nas mesmas portas de alimentação da extrusora de rosca dupla e misturados por fusão para formar uma mistura fundida substancialmente homogênea. Se desejado, outros aditivos também podem ser injetados na fusão do polímero e/ou introduzidos separadamente na extrusora em um ponto diferente ao longo de seu comprimento.

**[0070]** Independentemente da técnica de processamento em questão, a composição fundida por derretimento resultante contém, tipicamente, domínios em microescala do aditivo de microinclusão e domínios em nanoescala do aditivo de nanoinclusão, tal como se descreve acima. O grau

de cisalhamento/pressão e de calor pode ser controlado para garantir a dispersão suficiente, mas não tão alto a ponto de reduzir negativamente o tamanho dos domínios, de modo que eles fiquem incapazes de atingir as propriedades desejadas. Por exemplo, a mistura geralmente ocorre a uma temperatura de cerca de 180 °C a cerca de 300 °C, em algumas modalidades de cerca de 185 °C a cerca de 250 °C, e, em algumas modalidades, de cerca de 190 °C a cerca de 240 °C. Da mesma forma, a taxa de cisalhamento aparente durante o processamento pode variar de cerca de 10 segundos<sup>-1</sup> a cerca de 3000 segundos<sup>-1</sup>, em algumas modalidades de cerca de 50 segundos<sup>-1</sup> a cerca de 2000 segundos<sup>-1</sup>, e, em algumas modalidades, de cerca de 100 segundos<sup>-1</sup> a cerca de 1200 segundos<sup>-1</sup>. A taxa de cisalhamento aparente pode ser igual a  $4Q/\pi R^3$ , onde  $Q$  é a taxa de fluxo volumétrica ("m<sup>3</sup>/s") da fusão do polímero e  $R$  é o raio ("m") do capilar (por exemplo, molde da extrusora) através do qual o polímero fundido flui. Obviamente, outras variáveis, tais como o tempo de permanência durante o processamento por fusão, que é inversamente proporcional à taxa de produção, também podem ser controladas para atingir o grau desejado de homogeneidade.

**[0071]** Para atingir as condições de cisalhamento desejadas (por exemplo, taxa, tempo de permanência, taxa de cisalhamento, temperatura de processamento por fusão, etc.), a velocidade da(s) rosca(s) da extrusora pode ser selecionada com um determinado intervalo. Geralmente, é observado um aumento na temperatura do produto com o aumento da velocidade da rosca devido à entrada adicional de energia mecânica no sistema. Por exemplo, a velocidade da rosca pode variar de cerca de 50 a cerca de 600 revoluções por minuto ("rpm"), em algumas modalidades, de cerca de 70 a cerca de 500 rpm, e, em algumas modalidades, de cerca de 100 a cerca de 300 rpm. Isto pode resultar em uma temperatura suficientemente alta para dispersar o aditivo de microinclusão sem impactar

adversamente o tamanho dos domínios resultantes. A taxa de cisalhamento por fusão e, por sua vez, o grau em que os aditivos são dispersos, também podem ser aumentados durante o uso de um ou mais elementos de mistura distributiva e/ou dispersiva dentro da seção de mistura da extrusora. Entre os misturadores distributivos de rosca única estão, por exemplo, os misturadores Saxon, Dulmage, Cavity Transfer, etc. Da mesma maneira, os misturadores dispersivos adequados podem incluir misturadores de anel de bolha, Leroy/Maddock, CRD, etc. Conforme conhecido na área, a mistura pode ser ainda mais aprimorada usando pinos no cilindro que criem uma dobra fazendo a reorientação da fusão do polímero, como aqueles usados nas extrusoras Buss Kneader, nos misturadores Cavity Transfer e nos misturadores Vortex Intermeshing Pin (VIP).

### III. Início do poro

**[0072]** Uma vez formado, o material é então submetido a uma forma deformacional, como descrito acima, para criar a rede porosa inicial. Isto pode ser realizado pela deformação ou estiramento do material no sentido longitudinal (por exemplo, sentido da máquina), sentido transversal (por exemplo, sentido transversal à máquina), etc., bem como combinações dos mesmos. Se desejado, a composição termoplástica pode ser formada em uma forma precursora, deformada e, portanto, convertida em um material desejado (por exemplo, película, fibra, etc.). Em uma modalidade, a forma precursora pode ser uma película com espessura a partir de cerca de 1 a cerca de 5000 micrômetros, em algumas modalidades a partir de cerca de 2 a cerca de 4000 micrômetros, em algumas modalidades de cerca de 5 a cerca de 2500 micrômetros, e, em algumas modalidades, de cerca de 10 a cerca de 500 micrômetros. Como uma alternativa à formação de uma forma precursora, a composição termoplástica também pode ser deformada in situ à medida em que é moldada na forma desejada para o material polimérico. Em uma modalidade, por exemplo, a composição termoplástica pode ser

deformada enquanto é formada em uma película ou fibra.

**[0073]** Várias técnicas podem ser empregadas. Uma técnica de deformação adequada, por exemplo, é um processo de rolo de pressão em que o material é passado entre uma zona de pressão definida entre os dois rolos, pelo menos um dos quais é giratório. Numa modalidade, pelo menos um dos rolos contém um padrão de elementos levantados com gravações em relevo, o que pode criar uma deformação local no material. O outro rolo pode também ser padronizado ou liso (por exemplo, rolo bigorna). Se as áreas deformadas são forçadas a um nível acima do limite de elasticidade de cavitação, estas áreas podem formar poros iniciais. Quando submetido a mais tensão, as áreas dos poros crescerão em tamanho antes de o restante do material cavitá. O padrão global de gravação em relevo pode ser controlado seletivamente para obter a formação de poros desejada. Em uma modalidademodalidade, por exemplo, um padrão de gravação em relevo é selecionado, no qual o eixo longitudinal (a dimensão maior ao longo de uma linha central do elemento) de um ou mais elementos está inclinado em relação ao sentido da máquina ("MD") da película elástica. Por exemplo, um ou mais elementos de gravação em relevo pode estar orientado de 30º a cerca de 150º, em algumas modalidades, de cerca de 45º a cerca de 135º, e, em algumas modalidades, de 60º a cerca de 120º com relação ao sentido da máquina do material polimérico. Desta maneira, os elementos de gravação em relevo apresentarão uma superfície relativamente grande ao material numa direção substancialmente perpendicular à direção do movimento. Isso aumenta a área sobre a qual a tensão de cisalhamento é transmitida e, por sua vez, facilita a formação de poros. O padrão dos elementos de gravação em relevo é geralmente selecionado de modo que o material polimérico tem uma área de gravação em relevo total de menos do que cerca de 50% (tal como determinado através de métodos convencionais de microscopia óptica), e, em algumas modalidades, inferior a cerca de 30%.

**[0074]** Um outro processo de rolo de aperto adequado envolve o uso de um rolo ranhurado através do qual o material polimérico pode passar. Referindo-se às Figs. 3-4, por exemplo, uma modalidade de um processo com rolo ranhurado é mostrado em que um material polimérico 40 (Fig. 4) pode ser deformado usando rolos satélites 82 que se encaixam em um rolo bigorna 84. Especificamente, o material polimérico 40 é passado através de uma pinça entre cada rolo satélite 82 e o rolo bigorna 84, de modo que o material polimérico 40 é mecanicamente (incrementalmente) estirado em um sentido transversal da máquina. Os rolos satélites 82 e rolo bigorna 84, incluem uma pluralidade de arestas 83 que definem uma pluralidade de ranhuras 85 posicionadas entre os rolos ranhurados no sentido transversal da máquina. As ranhuras 85 são geralmente orientadas perpendicularmente ao sentido de esticamento do material. Em outras palavras, as ranhuras 85 são orientadas no sentido transversal da máquina para esticar o material polimérico 40 no sentido transversal da máquina. As ranhuras 85 são orientadas no sentido transversal da máquina para esticar o material polimérico 40 no sentido da máquina. As arestas 83 do rolo satélite 82 se integram com as ranhuras 85 do rolo bigorna 84, e as ranhuras 85 do rolo satélite 82 se integram com as arestas 83 do rolo bigorna 84.

**[0075]** As dimensões e parâmetros das ranhuras 85 e rebordos 83 podem ter um impacto substancial sobre o grau de iniciação dos poros fornecida pelos rolos 82 e 84. Por exemplo, o número de ranhuras 85 contidos num rolo geralmente pode variar entre cerca de 3 e 15 ranhuras por polegada, em algumas modalidades entre cerca de 5 e 12 ranhuras por polegada, e, em algumas modalidades, entre cerca de 5 e 10 ranhuras por polegada. As ranhuras 85 também podem conter uma certa profundidade "D", que geralmente varia de cerca de 0,25 a cerca de 1,0 centímetro e, em algumas modalidades, de cerca de 0,4 a cerca de 0,6 centímetros. Além disso, a distância entre picos "P" entre as ranhuras 85 é geralmente de cerca de 0,1

a cerca de 0,9 centímetros e, em algumas modalidades, de cerca de 0,2 a cerca de 0,5 centímetros. Além disso, a distância de acoplamento do rolo ranhurado "E" entre as ranhuras 85 e os rebordos 83 pode ser de cerca de 0,8 centímetros, e, em algumas modalidades, de cerca de 0,15 a cerca de 0,4 centímetros.

**[0076]** Além do uso de uma zona de aperto, a velocidade de rotação dos rolos também pode ser utilizada para ajudar a conferir o grau desejado de tensão mecânica. Numa modalidade, por exemplo, o material é passado através de uma série de rolos que deformam progressivamente o material. Um método adequado para a realização de tal deformação é através do uso de um orientador de sentido da máquina ("OSM"). As unidades de OSM geralmente têm uma pluralidade de rolos (por exemplo, de 5 a 8) que podem deformar progressivamente o material polimérico no sentido da máquina. O material pode ser deformado em operações discretas de únicas ou múltiplas. Deve-se observar que alguns dos cilindros em um aparelho OSM podem não estar operando a velocidades progressivamente maiores. Para deformar o material da forma descrita acima, normalmente é desejado que os rolos do OSM não estejam aquecidos. No entanto, se desejado, um ou mais rolos podem ser ligeiramente aquecidos para facilitar o processo de deformação, desde que a temperatura da composição permaneça abaixo dos intervalos observados acima.

**[0077]** Claro, deve ser entendido que os rolos giratórios não são necessários para deformar o material polimérico. O estiramento por molde, por exemplo, pode ser empregado. Num processo típico de estiramento por molde, o material é inicialmente extrudado numa forma precursora (por exemplo, perfil) e suprimido. O precursor é então estirado através de um molde convergente, enquanto no estado sólido. Um processo de estiramento por molde particularmente adequado é a pultrusão, durante a qual o material é puxado através do molde para formar um perfil projetado ou forma

determinada pela forma do molde. Além do estiramento por molde, outras técnicas de deformação podem também empregadas, tais como estampagem, estiramento de folha, corte por matriz, reviramento de bordos, cunhagem, etc. Numa modalidade, por exemplo, o estiramento de chapa pode ser usado, tal como estiramento por esticador de tela, estiramento por freio, etc. Por exemplo, o material polimérico pode ser deformado na forma de uma folha usando um conjunto de freio mecânico, elétrico, hidráulico ou pneumático. O conjunto de freio pode incluir uma superfície onde o material é inicialmente colocado, uma barra de fixação, e um elemento de flexão que é levantado para criar uma dobra no material. Mais particularmente, o conjunto de freio pode incluir uma pluralidade de membros geralmente em forma de C, onde cada um apresenta superfícies de aperto opostas para receber um material polimérico. Além disso, uma tomada pode ser utilizada para suportar de forma orientável o elemento de dobragem para dobrar o material disposto entre as superfícies de fixação. A tomada geralmente inclui uma parte macho e uma parte fêmea no encaixe deslizante uma com a outra ou conectada uma conexão articulada por pinos uma à outra. Tais conjuntos de freio são conhecidos na técnica e descritos em mais detalhes, por exemplo, na Patente U.S. nº 4.282.735 para Break; 4.557.132 para Break, e 6.389.864 para Chubb.

**[0078]** Ainda outra técnica para a deformação do material polimérico envolve o uso de um meio fluido (por exemplo, gás) para conferir o grau desejado de energia e tensão ao material. Tal processo é, por exemplo, a aspiração, que tipicamente envolve a utilização de ar soprado para extrair o material. Por exemplo, um aspirador de estiramento de fibras pode ser usado, tal como um aspirador de fibras lineares do tipo apresentado nas Patentes U.S. nºs 3.802.817 e 3.423.255. Um aspirador de estiramento de fibras geralmente incluir uma passagem vertical de alongamento, por meio da qual as fibras são puxadas, aspirando-se o ar que entra pelas laterais da passagem e

forçando o fluxo para baixo por meio da passagem. Um aquecedor ou soprador fornece o ar de aspiração, o que faz com que as fibras estirem ou atenuem.

**[0079]** Independentemente da técnica específica empregada, o material polimérico é normalmente deformado (por exemplo, no sentido da máquina) numa razão de estiramento de cerca de 1,1 a cerca de 3,5, em algumas modalidades, de cerca de 1,2 a cerca de 3,0, e, em algumas modalidades, de cerca de 1,3 a cerca de 2,5. A taxa de tração pode ser determinada pela divisão do comprimento do material estirado por seu comprimento antes do estiramento. A taxa de tração também pode variar para ajudar a atingir as propriedades desejadas, tais como dentro do intervalo de cerca de 5% a cerca de 1500% por minuto de deformação, em algumas modalidades, de cerca de 20% a cerca de 1000% por minuto de deformação, e, em algumas modalidades, de cerca de 25% a cerca de 850% por minuto de deformação.

**[0080]** A deformação da forma descrita acima pode resultar na formação de poros que têm uma dimensão em "nanoescala" ("nanoporos"), tal como uma dimensão transversal média de cerca de 800 nanômetros ou menos, em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 250 nanômetros, e, em algumas modalidades, de cerca de 10 a cerca de 100 nanômetros. Os microporos também podem ser formados ao redor e nos domínios em microescala durante o estiramento para ter uma dimensão transversal média de cerca de 0,5 a cerca de 30 micrômetros, em algumas modalidades, de cerca de 1 a cerca de 20 micrômetros, e, em algumas modalidades, de cerca de 2 micrômetros a cerca de 15 micrômetros. Os microporos e/ou nanoporos podem ter qualquer forma regular ou irregular, tal como esférica, alongada, etc. Em certos casos, a dimensão axial dos microporos e/ou nanoporos pode ser maior que a dimensão de corte transversal de modo a proporção de aspecto (a razão da dimensão axial para a dimensão de corte transversal) é de cerca de 1 a cerca de 30, em algumas modalidades de cerca de 1,1 a

cerca de 15 e, em algumas modalidades de cerca de 1,2 a cerca de 5. A "dimensão axial" é a dimensão no sentido do eixo principal (por exemplo, comprimento), que é normalmente no sentido da deformação.

**[0081]** Os presentes inventores também descobriram que os poros (por exemplo, microporos, nanoporos ou ambos) podem ser distribuídos de uma forma substancialmente homogênea por todo o material. Por exemplo, os poros podem ser distribuídos em colunas que são orientadas em um sentido geralmente perpendicular ao sentido em que a tensão é aplicada. Essas colunas podem ser geralmente paralelas umas às outras por toda a largura do material. Sem a intenção ser limitado pela teoria, acredita-se que a presença dessa rede porosa homogeneousmente distribuída pode resultar numa resistência térmica alta, bem como em boas propriedades mecânicas (por exemplo, dissipação de energia sob carga e resistência ao impacto). Há um grande contraste com as técnicas convencionais para criar poros que envolvem o uso de agentes de expansão, que tende a resultar uma distribuição descontrolada de poros e fracas propriedades mecânicas. Notavelmente, a formação da rede porosa pelo processo descrito acima não resulta necessariamente em uma mudança substancial no tamanho transversal (por exemplo, largura) do material. Em outras palavras, o material não é substancialmente estreitado, o que permite que o material retenha um maior grau de propriedades de resistência.

**[0082]** Além de formar uma rede porosa, a deformação também pode aumentar significativamente a dimensão axial dos domínios em microescala para que eles tenham uma forma geralmente linear, alongada. Por exemplo, os domínios em microescala alongados podem ter uma dimensão axial média que seja cerca de 10% ou mais, em algumas modalidades, de cerca de 20% a cerca de 500%, e, em algumas modalidades, de cerca de 50% a cerca de 250% maior que a dimensão axial dos domínios antes do estiramento. A dimensão axial após o estiramento pode, por exemplo, variar

de cerca de 0,5 a cerca de 250 micrômetros, em algumas modalidades, de cerca de 1 a cerca de 100 micrômetros, em algumas modalidades, de cerca de 2 a cerca de 50 micrômetros, e, em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 25 micrômetros. Os domínios em microescala também podem ser relativamente finos e, assim, ter uma dimensão transversal pequena. Por exemplo, a dimensão transversal pode ter de cerca de 0,05 a cerca de 50 micrômetros, em algumas modalidades, de cerca de 0,2 a cerca de 10 micrômetros, e, em algumas modalidades, de cerca de 0,5 a cerca de 5 micrômetros. Isto pode resultar em uma razão de aspecto para os domínios em microescala (a razão da dimensão axial para a dimensão de corte transversal) de a partir de 2 a cerca de 150, em algumas modalidades de cerca de 3 a cerca de 100, e, em algumas modalidades, de cerca de 4 a cerca de 50.

#### IV. Tratamento com calor

**[0083]** Como indicado acima, o material polimérico poroso é submetido a um tratamento com calor no qual pelo menos uma parte do material é aquecida a uma temperatura acima ou na temperatura de transição vítreia da matriz do polímero. Por exemplo, o material pode ser aquecido a uma temperatura de cerca de 40° a cerca de 200°C, em algumas modalidades, de cerca de 50°C a cerca de 150°C, e, em algumas modalidades, de cerca de 70°C a cerca de 120°C. Nessas temperaturas, o polímero começará a fluir e fazer com que os poros se desestabilizam e fechem. Qualquer uma de uma variedade de técnicas pode ser usada para aplicar calor à película, tal como rolos aquecidos, aquecimento em forno, e assim por diante.

**[0084]** Além de aumentar a rigidez, o tratamento com calor pode alterar outras propriedades do material. Notavelmente, isto pode permitir que partes do material polimérico forneça funcionalidade seletiva nesses locais onde ela é mais necessária. Em certas modalidades, por exemplo, certas partes do material podem ser permeáveis a vapores d'água antes do tratamento, ainda

geralmente impermeáveis após o tratamento. Por exemplo, a razão entre a taxa de transmissão de vapor d'água ("WVTR") antes do tratamento ou dentro de uma primeira zona não tratada e a WVTR após o tratamento pode ser de cerca de 0,1 a cerca de 0,95, em algumas modalidades, de cerca de 0,2 a cerca de 0,9, e, em algumas modalidades, de cerca de 0,3 a cerca de 0,8. A WVTR antes do tratamento ou dentro de uma zona não tratada pode ser de cerca de 500 g/m<sup>2</sup>-24 horas ou mais, em algumas modalidades, cerca de 1.000 g/m<sup>2</sup>-24 horas ou mais, e, em algumas modalidades, de cerca de 3.000 a cerca de 15.000 g/m<sup>2</sup>-24 horas, enquanto a WVTR após o tratamento pode ser menor que 500 g/m<sup>2</sup>-24 horas, tal como determinado de acordo com ASTM E96/96M-12, Procedimento B ou Procedimento de Teste INDA IST-70.4 (01)

**[0085]** O material polimérico também pode exibir uma admitância térmica baixa (condutividade térmica do material dividida por sua espessura) e é fornecida em unidades de watts por metro quadrado-kelvins ("W/m<sup>2</sup>K") antes do tratamento, mas uma admitância relativamente alta após o tratamento. Por exemplo, a razão entre a admitância térmica antes do tratamento ou dentro de uma primeira zona não tratada e a admitância térmica após o tratamento pode ser de cerca de 0,1 a cerca de 0,95, em algumas modalidades, de cerca de 0,2 a cerca de 0,9, e, em algumas modalidades, de cerca de 0,3 a cerca de 0,8. Por exemplo, a admitância térmica antes do tratamento ou dentro de uma zona não tratada pode ser de cerca de 1000 W/m<sup>2</sup>K ou menos, em algumas modalidades de cerca de 10 a cerca de 800 W/m<sup>2</sup>K, em algumas modalidades de cerca de 20 a cerca de 500 W/m<sup>2</sup>K, e, em algumas modalidades, de cerca de 40 a cerca de 200 W/m<sup>2</sup>K, enquanto a admitância térmica após o tratamento pode ser maior que 1000 W/m<sup>2</sup>K. A espessura real do material polimérico pode variar, mas normalmente varia de cerca de 5 micrômetros a cerca de 100 milímetros, em algumas modalidades de cerca de 10 micrômetros a cerca de 50 milímetros, em algumas

modalidades de cerca de 200 micrômetros a cerca de 25 milímetros, e, em algumas modalidades de cerca de 50 micrômetros a cerca de 5 milímetros.

#### IV. Artigos

**[0086]** O material polimérico da presente invenção pode ter diversas formas diferentes, dependendo da aplicação particular, tais como películas, materiais fibrosos, artigos moldados, perfis, etc., bem como compósitos e laminados dos mesmos. Em uma modalidade, por exemplo, o material polimérico encontra-se em forma de película ou camada de película. Películas de multicamadas podem conter de duas (2) a quinze (15) camadas, e, em algumas modalidades, de três (3) a doze (12) camadas. Tais películas de multicamadas contêm normalmente ao menos uma camada base e ao menos uma camada adicional (por exemplo, camada de revestimento), mas pode conter quantas camadas desejado. Por exemplo, a película de multicamadas pode ser formada a partir de uma camada base e uma ou mais camadas de revestimento, em que a camada base e/ou camada(s) de revestimento são formadas a partir do material polimérico da presente invenção. Deve-se entender, no entanto, que outros materiais poliméricos podem ser igualmente empregados na camada de base e/ou camada ou camadas de revestimento, tais como polímeros de poliolefina.

**[0087]** A espessura da película pode ser relativamente pequena de modo a aumentar a flexibilidade. Por exemplo, a película pode ter uma espessura de cerca de 1 a cerca de 200 micrômetros, em algumas modalidades de cerca de 2 a cerca de 150 micrômetros, em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 100 micrômetros e, em algumas modalidades, de cerca de 10 a cerca de 60 micrômetros.

**[0088]** Além de uma película, o material polimérico pode ter também a forma de um material fibroso ou uma camada ou componente de um material fibroso, o qual pode incluir fibras descontínuas individuais ou filamentos (fibras contínuas), bem como fios, tecidos, etc., formados a partir de tais

fibras. Fios podem incluir, por exemplo, várias fibras descontínuas que são torcidas juntas ("fios fiados"), filamentos colocados juntos sem torcer ("fios sem torção"), filamentos colocados juntos com um grau de torção, cada fílamento com ou sem torção ("monofilamento"), etc. O fio pode ou não ser texturizado. Tecidos adequados podem igualmente incluir, por exemplo, tecidos, tecidos de malha, tecidos não tecidos (por exemplo, redes spunbond, redes meltblown, redes cardadas, redes de via úmida, redes de fluxo de ar, redes coform, redes emaranhadas hidráulicamente, etc.) e assim por diante.

**[0089]** As fibras formadas a partir da composição termoplástica podem geralmente ter qualquer configuração desejada, incluindo monocomponente e multicomponente (por exemplo, configuração de revestimento-núcleo, configuração lado-a-lado, configuração misturada segmentada, configuração de ilha-no-mar, e assim por diante). Em algumas modalidades, as fibras podem conter um ou mais polímeros adicionais como um componente (por exemplo, bicomponente) ou constituinte (por exemplo, biconstituinte) para aumentar ainda mais a resistência e outras propriedades mecânicas. Por exemplo, a composição termoplástica pode formar um componente de revestimento de uma fibra bicomponente de revestimento/núcleo, enquanto que um polímero adicional pode formar o componente do núcleo ou *vice-versa*. O polímero adicional pode ser um polímero termoplástico, tal como poliésteres, por exemplo, ácido polilático, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, e assim por diante; poliolefinas, por exemplo, polietileno, polipropileno, polibutileno, e assim por diante; politetrafluoroetileno; acetato de polivinil; cloreto acetato de polivinil; polivinil butiral; resinas acrílicas, por exemplo, poliacrilato, polimetilacrilato, polimetilmetacrilato, e assim por diante; poliamidas, por exemplo, náilon; cloreto de polivinil; cloreto de polivinilideno; poliestireno; álcool polivinílico; e poliuretanos.

**[0090]** Devido à sua capacidade única de fornecer propriedades

aprimoradas nesse locais onde elas são mais necessárias, o material polimérico resultante da presente invenção é bem adequado para o uso em uma variedade de tipos diferentes de artigos, tais como um artigo absorvente, película de embalagem, película de barreira, produtos médicos (por exemplo, vestidos, batas cirúrgicas, máscaras, cobertura para a cabeça, touca cirúrgica, cobertura para sapato, invólucro de esterilização, manta térmica, almofada de aquecimento, etc.), e assim por diante. Por exemplo, o material polimérico pode ser incorporado a um “artigo absorvente” capaz de absorver água ou outros fluidos. Exemplos de alguns artigos absorventes, entre outros: artigos absorventes para cuidados pessoais, como fraldas, fraldas de treinamento, calcinhas absorventes, produtos para incontinência, produtos de higiene feminina (por exemplo, absorventes higiênicos, etc.), roupas de banho, lenços para bebês, e assim por diante; artigos absorventes médicos, como roupas, materiais para fenestração, resguardos para colchão, forros para cama, curativos, panos cirúrgicos absorventes e lenços médicos; toalhas de papel para limpeza pesada em cozinhas, artigos de vestimenta; bolsas e assim por diante. Materiais e processos adequados para a moldagem de tais produtos são bastante conhecidos por indivíduos versados na técnica. Artigos absorventes, por exemplo, normalmente incluem uma camada substancialmente impermeável a líquidos (por exemplo, cobertura externa), uma camada permeável a líquidos (por exemplo, revestimento em contato com o corpo, camada expansível, etc.) e um núcleo absorvente. Em uma modalidade, por exemplo, o material polimérico também pode estar na forma de uma película que é usada num artigo absorvente, tal como uma película impermeável a líquidos da cobertura externa, que é também permeável ao vapor. Nessas modalidades, as zonas não tratadas da película podem ser fornecidas com a respirabilidade desejada, enquanto outras zonas tratadas com calor podem ser geralmente impermeáveis a líquido e vapores.

**[0091]** O material polimérico também pode ser usado em uma grande variedade de outros tipos de artigos. Exemplos não limitantes incluem, por exemplo, brinquedos, materiais de isolamento para unidades de refrigeração (por exemplo, refrigeradores, freezers, máquina de venda automática, etc.); componentes automotivos (por exemplo, assentos traseiros e dianteiros, descansos para a cabeça, descansos para o braço, guarnições de porta, prateleiras traseiras/bandejas de embalagem, volantes e acabamento interior, painéis de controle, etc.); painéis e seções de construção (e.g., tetos, cavidades de parede, sub-piso, etc.); vestuário (por exemplo, casacos, camisas, calças, luvas, aventais, macacões, calçados, botas, adereços de cabeça, forro de meia, etc.); mobília e roupa de cama (por exemplo, sacos de dormir, edredons, etc.); sistemas de armazenagem/transferência de fluido (por exemplo, tubulações ou tanques para hidrocarbonetos líquidos/gasosos, nitrogênio líquido, oxigênio, hidrogênio ou petróleo bruto); ambientes extremos (por exemplo, submarino ou espacial); produtos alimentícios e bebidas (por exemplo, xícaras, descanso para xícaras, pratos, etc.); recipientes e garrafas, e por assim em diante. O material polimérico também pode ser utilizado em uma "peça de vestuário", que é geralmente a intenção de incluir qualquer artigo que seja moldado para ajustar-se a uma parte de um corpo. Exemplos de tais artigos incluem, sem limitação, roupas (por exemplo, camisas, calças, jeans, calças largas, saias, casacos, roupas para esportes, roupas atléticas, aeróbicas, e para exercícios, roupas para nadar, camisas ou shorts de ciclismo, roupas de natação/banho, roupas de corrida, roupas de neopreno, collant, etc.), calçados (por exemplo, sapatos, meias, botas, etc.), roupas protetoras (por exemplo, casaco de bombeiro), acessórios de roupas (por exemplo, cintos, tiras de sutiã, tiras laterais, luvas, meias, leggings, aparelhos ortopédicos, etc.), roupas íntimas (por exemplo, roupas de baixo, t-shirts, etc.), roupas de compressão, roupas drapeadas (por exemplo, saíotes, togas, ponchos, mantos, xales, etc.), se assim por

diante.

**[0092]** O material polimérico também pode ser usado em uma grande variedade de outros artigos em qualquer aplicação particular. Por exemplo, quando se considera aplicações automotivas, o material polimérico pode ser usado em artigos fibrosos ou como moldagens sólidas. A título de exemplo, fibras de material polimérico pode ser beneficiamente usadas em artigos que podem melhorar o conforto e/ou estética de um veículo (por exemplo, revestimentos e/ou guarnição para palas de sol, caixas e revestimentos de alto-falantes, revestimentos de assentos, agentes de deslizamento de vedações e apoios para revestimentos de bancos, carpetes e reforço de carpete incluindo suporte de carpetes, tapetes de carro e apoios para tapetes de carro, revestimentos e fixações dos cintos de segurança, revestimento de pisos e forros, painéis de prateleira traseira, revestimentos de tetos e apoios, apoio de estofados, tecidos de decoração em geral, etc.), materiais que podem fornecer isolamento geral à temperatura e/ou ruído (por exemplo, acolchoamento de coluna, estofamento da porta, forros do teto, materiais gerais à prova de som e isolamento, invólucros antirruído, peças de carroçaria, janelas, tetos e tetos solares, reforços de pneus, etc.) e materiais de filtração/motor (por exemplo, filtros de combustível, filtros de óleo, separadores de baterias, filtros de ar de cabine, materiais do túnel de transmissão, tanques de combustível, etc.).

**[0093]** Moldagens sólidas incluindo o material polimérico podem ser utilizadas para melhorar os componentes de segurança de automóveis. Por exemplo, o material polimérico pode ser integrado em componentes de segurança passivos, tais como zonas de deformação da parte traseira, dianteira e/ou lateral de um veículo; no interior da célula de segurança do automóvel, como um componente do airbag ou do volante (por exemplo, uma coluna de direção deformável); como uma barreira de carga; ou como um componente de um sistema de segurança para pedestres (por exemplo,

como um componente do para-choques, capô, caixilho de janela, etc.).

**[0094]** A baixa densidade do material polimérico pode proporcionar benefícios de poupança economia de peso em aplicações automotivas. Por exemplo, o material polimérico pode ser um componente da estrutura de um automóvel, incluindo, sem limitação, o capô, para-choques e/ou suportes de para-choques, a tampa do bagageiro e/ou compartimento, e a parte inferior da carroceria do veículo.

**[0095]** Tal aplicação de base ampla do material polimérico é aplicável a uma ampla variedade de campos, e não se destina a ser de qualquer forma limitada à indústria automotiva. Por exemplo, o material polimérico pode ser usado na indústria de transporte em qualquer aplicação adequada, incluindo-se, sem limitação, aplicações aéreas e espaciais (por exemplo, aeronaves, helicópteros, transportes espaciais, dispositivos aeroespaciais militares, etc), aplicações marinhas (barcos, navios, veículos recreativos), trens e outros. O material polimérico pode ser utilizado em aplicações de transporte em qualquer forma desejada, por exemplo, em artigos fibrosos ou moldagens sólidas, em aplicações estéticas, para o isolamento de temperatura e/ou de acústico, em componentes de filtragem e/ou do motor, em componentes de segurança, etc.

**[0096]** A presente invenção pode ser melhor compreendida com referência aos seguintes exemplos.

#### Métodos de Teste

*Taxa de Transmissão de Vapor d'Água (“WVTR”):*

**[0097]** O teste usado para determinar a WVTR de um material pode variar com base na natureza do material. Uma técnica para medir o valor de WVTR é ASTM E96/96M-12, Procedimento B. Outro método envolve o uso do Procedimento de Teste INDA IST-70.4 (01). O procedimento de teste INDA é resumido conforme se segue. Uma câmara seca é separada de uma câmara úmida de temperatura e umidade conhecidas por uma película

protetora permanente e pelo material da amostra a ser testada. O objetivo da película protetora é definir uma lacuna de ar definitiva e acalmar ou sossegar o ar na lacuna de ar enquanto ele é caracterizado. A câmara seca, a película protetora e a câmara úmida formam uma célula de difusão, em que a película de teste é vedada. O suporte de amostras é conhecido como Permatran-W modelo 100K fabricado pela Mocon/Modem Controls, Inc., Minneapolis, Minnesota. É feito um primeiro teste da WVTR da película protetora e da lacuna de ar entre a montagem do evaporador, gerando 100% de umidade relativa. O vapor d'água se difunde pela lacuna de ar e a película protetora e então se mistura com o fluxo de gás seco, proporcional à concentração de vapor d'água. O sinal elétrico é roteado para um computador para processamento. O computador calcula a taxa de transmissão da lacuna de ar e da película protetora e armazena o valor para uso posterior.

**[0098]** A taxa de transmissão da película protetora e da lacuna de ar é armazenada no computador como CalC. O material da amostra é então vedado na célula de teste. Novamente, o vapor d'água se difunde pela lacuna de ar para a película protetora e o material de teste, e então se mistura com o fluxo de gás seco que varre o material de teste. Também, novamente, a mistura é conduzida para o sensor de vapor. O computador então calcula a taxa de transmissão da combinação da lacuna de ar, da película protetora e do material de teste. Essa informação é então usada para calcular a taxa de transmissão em que a umidade é transmitida pelo material de teste de acordo com a equação:

$$TR^{-1}_{material\ de\ teste} = TR^{-1}_{material\ de\ teste,\ película\ protetora,\ lacuna\ de\ ar} - TR^{-1}_{pelicula\ protetora,\ lacuna\ de\ ar}$$

**[0099]** A taxa de transmissão de vapor d'água ("WVTR") é então calculada conforme se segue:

$$WVTR = \frac{F\rho_{sat(T)}RH}{AP_{sat(T)}(1-RH)}$$

em que,

$F$  = o fluxo de vapor d'água em  $cm^3$  por minuto;

$\rho_{sat(T)}$  = a densidade da água no ar saturado a uma temperatura  $T$ ;

$RH$  = a umidade relativa em locais específicos na célula;

$A$  = a área transversal da célula; e

$P_{sat(T)}$  = a pressão do vapor saturado do vapor d'água à temperatura  $T$ .

*Propriedades Condutoras:*

**[00100]** A condutividade térmica ( $W/mK$ ) e resistência térmica ( $m^2K/W$ ) podem ser determinadas de acordo com ASTM E-1530-11 ("Resistance to Thermal Transmission of Materials by the Guarded Heat Flow Meter Technique") usando um testador Anter Unitherm modelo 2022. A temperatura de teste alvo pode ser  $25^\circ C$  e a carga aplicada pode ser  $0,17\text{ MPa}$ . Antes do teste, as amostras podem ser condicionadas por  $40+$  horas numa temperatura de  $23^\circ C$  ( $\pm 2^\circ C$ ) e umidade relativa de  $50\%$  ( $\pm 10\%$ ). A admitância térmica ( $W/m^2K$ ) também pode ser calculada pela divisão de  $1$  pela resistência térmica.

*Propriedades Elásticas da Película:*

**[00101]** Foram testadas as propriedades elásticas de películas (tensão máxima, módulo, deformação em ruptura e energia por volume em ruptura) em uma estrutura elástica MTS Synergie 200. O teste foi executado em conformidade com a norma ASTM D638-10 (a cerca de  $23^\circ C$ ). Amostras de película foram cortadas em formato de osso canino com largura central de  $3,0\text{ mm}$  antes da testagem. As amostras de película em forma de osso canino podem ser mantidas em seu lugar usando pinças no dispositivo MTS Synergie 200 com comprimento de calibre de  $18,0\text{ mm}$ . As amostras da película foram esticadas a uma velocidade de tração de  $5,0\text{ pol/min}$  até

ocorrer a ruptura. Cinco amostras podem ser testada para cada película tanto no sentido da máquina (MD) quanto em sentido transversal (CD). Pode-se usar um programa de computador (por exemplo, TestWorks 4) para coletar dados durante o teste e gerar uma curva de tensão versus deformação, a partir da qual podem ser determinadas várias propriedades, incluindo módulo, tensão máxima, alongamento e energia na ruptura.

*Taxa de Fluxo à Fusão:*

**[00102]** A taxa de fluxo à fusão (“MFR”) é o peso de um polímero (em gramas) forçado através de um orifício de reômetro de extrusão (0,0825 polegada de diâmetro) quando submetido a uma carga de 2160 gramas em 10 minutos, normalmente em 190 °C, 210 °C ou 230 °C. Salvo indicação em contrário, a taxa de fluxo à fusão é medida de acordo com o método de teste ASTM D1239 com um Plastômetro de Extrusão Tinius Olsen.

*Propriedades Térmicas:*

**[00103]** A temperatura de transição vítreia ( $T_g$ ) pode ser determinada por meio de análise dinâmico-mecânica (DMA), de acordo com ASTM E1640-09. Um instrumento Q800 da TA Instruments pode ser usado. As execuções experimentais podem ser executadas em geometria de tensão/tensão, em um modo de varrimento de temperatura na faixa de -120 °C a 150 °C com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min. A frequência de amplitude de força pode ser mantida constante (2 Hz) durante o teste. Três (3) amostras independentes podem ser testadas para obter uma temperatura de transição vítreia média, que é definida pelo valor de pico da curva da tangente  $\delta$ , em que a tangente  $\delta$  é definida como a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento ( $\text{tangente } \delta = E''/E'$ ).

**[00104]** A temperatura de fusão pode ser determinada por meio de calorimetria diferencial de varredura (DSC). O calorímetro diferencial de varredura pode ser um calorímetro diferencial de varredura DSC Q100, que pode ser preparado com um acessório de resfriamento por nitrogênio líquido

e com um programa de software de análise UNIVERSAL ANALYSIS 2000 (versão 4.6.6), ambos disponíveis pela T.A. Instruments Inc. de New Castle, Delaware. Para evitar o manuseio direto das amostras, podem ser utilizadas pinças e outras ferramentas. As amostras podem ser colocadas em um prato de alumínio e pesadas com precisão de 0,01 miligrama em uma balança analítica. Pode ser colocada uma tampa sobre a amostra de material no prato. Normalmente, os péletes de resina podem ser colocados diretamente no prato de pesagem.

**[00105]** O calorímetro diferencial de varredura pode ser calibrado usando um padrão do metal índio e pode ser feita uma correção de base de referência, conforme descrito no manual de operação do calorímetro diferencial de varredura. A amostra do material pode ser colocada na câmara de teste do calorímetro diferencial de varredura para o teste, e um prato vazio pode ser usado como referência. Todos os testes podem ser executados com a purga com nitrogênio de 55 centímetros cúbicos por minuto (grau industrial) na câmara de testes. Para as amostras de grãos de resina, o programa de aquecimento e resfriamento é um teste de 2 ciclos, que começou com o equilíbrio da câmara a -30°C, seguido por um primeiro período de aquecimento até uma taxa de 10°C por minuto até uma temperatura de 200°C, seguido por um equilíbrio da amostra a 200°C por 3 minutos, seguido por um primeiro período de resfriamento de 10°C por minuto até uma temperatura de -30°C, seguido pelo equilíbrio da amostra a -30°C por 3 minutos, e em seguida um segundo período de aquecimento, a uma taxa de 10°C por minuto até uma temperatura de 200°C. Para as amostras de grãos de resina, o programa de aquecimento e resfriamento é um teste de 1 ciclo, que começou com o equilíbrio da câmara a -25°C, seguido por um primeiro período de aquecimento até uma taxa de 10°C por minuto até uma temperatura de 200°C, seguido por um equilíbrio da amostra a 200°C por 3 minutos, seguido por um primeiro período de resfriamento de 10°C por

minuto até uma temperatura de -30°C. Todos os testes podem ser executados com a purga com nitrogênio de 55 centímetros cúbicos por minuto (grau industrial) na câmara de testes.

**[00106]** Os resultados podem ser avaliados usando o programa de software de análise UNIVERSAL ANALYSIS 2000, que identifica e quantifica a temperatura de transição vítreia ( $T_g$ ) da inflexão, os picos endotérmicos e exotérmicos, e as áreas sob os picos nos gráficos de DSC. A temperatura de transição vítreia pode ser identificada como a região da linha do gráfico onde ocorreu uma nítida mudança na inclinação, e a temperatura de fusão pode ser determinada usando um cálculo automático de inflexão.

*Densidade e Volume de Poros Percentual:*

**[00107]** Para determinar a densidade e o volume de poros percentual, a largura ( $W_i$ ) e espessura ( $T_i$ ) da amostra foram inicialmente medidos antes do estiramento. O comprimento ( $L_i$ ) antes do estiramento também pode ser determinado pela medição da distância entre duas marcas numa superfície da amostra. Consequentemente, a amostra pode ser estirada para iniciar a formação de espaços vazios. A largura ( $W_f$ ), espessura ( $T_f$ ) e comprimento ( $L_f$ ) da amostra puderam então ser medidos o mais próximo de 0,01 mm usando um Compasso Digimatic (Mitutoyo Corporation). O volume ( $V_i$ ) antes do estiramento pode ser calculado por  $W_i \times T_i \times L_i = V_i$ . O volume ( $V_f$ ) após o estiramento pode ser calculado por  $W_f \times T_f \times L_f = V_f$ . A densidade ( $P_f$ ) pode ser calculada por:  $P_f = P_i / \Phi$ , onde  $P_i$  é a densidade do material precursor, e o volume de poro percentual (%  $V_v$ ) pode ser calculado por:  $\% V_v = (1 - 1 / \Phi) \times 100$ .

*Teor de umidade:*

**[00108]** O teor de umidade pode ser determinado usando um analisador de umidade Arizona Instruments Computrac Vapor Pro (Modelo nº 3100) substancialmente de acordo com ASTM D 7191-05, que está incorporada em sua totalidade neste documento por referência para todos os fins. A

temperatura de teste (§X2.1.2) pode ser de 130 °C, o tamanho da amostra (§X2.1.1) pode ser de 2 a 4 gramas, e o tempo de purga do frasco (§X2.1.4) pode ser de 30 segundos. Além disso, os critérios finais (§X2.1.3) podem ser definidos como um modo de "previsão", o que significa que o teste termina quando os critérios programados internamente (que matematicamente calculam o parâmetro do teor de umidade) são atendidos.

### **EXEMPLO 1**

**[00109]** A capacidade de criar uma rede porosa única dentro de um material polimérico foi demonstrada. Inicialmente, uma composição termoplástica foi formada a partir de 85,3% em peso de ácido polilático (PLA 6201D, Natureworks®), 9,5% em peso de um aditivo de microinclusão, 1,4% em peso de um aditivo de nanoinclusão, e 3,8% em peso de um modificador interfacial interno. O aditivo de microinclusão foi o Vistamaxx™ 2120 (ExxonMobil), que é um copolímero/elastômero de polipropileno-polietileno com uma taxa de fluxo à fusão de 29 g/10 min (190 °C, 2160 g) e uma densidade de 0,866 g/cm<sup>3</sup>. O aditivo de nanoinclusão foi o poli(etileno-co-metil acrilato-co-glicidil metacrilato) (Lotader® AX8900, Arkema) com uma taxa de fluxo à fusão de 5-6 g/10 min (190 °C/2160 g), um teor de metacrilato de glicidil de 7 a 11% em peso, teor de acrilato de metil a 13 a 17% em peso, e teor de etileno de 72 a 80% em peso. O modificador interfacial interno era o Lubrificante PLURIOL® WI 285 da BASF, que é um fluido funcional de polialquilenoglicol.

**[00110]** Os polímeros foram introduzidos em uma extrusora de rosca dupla de co-rotação (ZSK-30, diâmetro de 30 mm, comprimento de 1328 milímetros) para a produção de compostos que foram fabricados pela Werner and Pfleiderer Corporation, de Ramsey, Nova Jersey. A extrusora possuía 14 zonas, numeradas sequencialmente de 1-14, a partir do funil de alimentação até o molde. A primeira zona de barril #1 recebeu as resinas *por meio* de alimentadora gravimétrica a uma vazão total de 15 libras por hora. O

PLURIOL® WI285 foi adicionado por meio de bomba injetora na zona de barril #2. O molde usado para extrudar a resina tinha 3 aberturas de molde (6 milímetros de diâmetro) que eram separadas por 4 milímetros. Após a formação, a resina extrudada foi resfriada numa correia transportadora resfriada por ventilação e formadas em péletes por um peletizador Conair. A velocidade da rosca da extrusora era de 200 rotações por minuto (“rpm”). Os peletes foram então alimentados em massa a uma extrusora de rosca de sinal aquecida até uma temperatura de 212°C onde a mistura fundida saía por uma fenda de 4,5 polegadas de largura e extraída a uma espessura de película variando entre 36 µm a 54 µm. As películas eram extraídas no sentido da máquina até cerca de 100% de modo a iniciar cavitação e formação de vácuo.

**[00111]** A morfologia das películas foi analisada mediante microscopia de varredura de elétrons (MEV) antes e depois do estiramento. Os resultados são mostrados nas Figs. 5-8. Como mostrado nas Figs. 5-6, o aditivo de microinclusão foi inicialmente disperso em domínios com uma dimensão axial (no sentido da máquina) de cerca de 2 a cerca de 30 micrômetros e uma dimensão transversal (no sentido transversal da máquina) de cerca de 1 a cerca de 3 micrômetros, enquanto que o aditivo de nanoinclusão foi inicialmente disperso como domínios esféricos ou esferoidais tendo uma dimensão axial de cerca de 100 a cerca de 300 nanômetros. As Figs. 7-8 mostra a película após o estiramento. Como indicado, os poros se formaram em torno dos aditivos de inclusão. Os microporos formados à volta do aditivo de microinclusão geralmente tinham formato alongado em semelhante a uma fenda, com ampla distribuição de tamanho variando entre cerca de 2 e cerca de 20 micrômetros no sentido axial. Os nanoporos associados ao aditivo de nanoinclusão geralmente têm tamanho entre cerca de 50 a cerca de 500 nanômetros.

## **EXEMPLO 2**

**[00112]** Os péletes compostos de Exemplo 1 foram misturados a seco com um terceiro aditivo de inclusão, que era um masterbatch de argila haloisite (MacroComp MNH-731-36, Macrom) contendo 22% em peso de uma nanoargila modificada por copolímero de estireno e 78% em peso de polipropileno (Exxon Mobil 3155). A relação de mistura foi 90% em peso dos peletes e 10% em peso do masterbatch de argila, o qual proveu um conteúdo argiloso total de 2,2%. A mistura seca foi então alimentada em massa a uma extrusora de rosca de sinal aquecida a uma temperatura de 212 °C, onde a mistura fundida saiu através de uma matriz de fenda com largura de 4,5 polegadas e extraída até uma espessura de película em um intervalo de 51 a 58 µm. As películas eram extraídas no sentido da máquina até cerca de 100% de modo a iniciar cavitação e formação de vácuo.

**[00113]** A morfologia das películas foi analisada mediante microscopia de varredura de elétrons (MEV) antes e depois do estiramento. Os resultados são mostrados nas Figs. 9-12. Como mostrado nas Figs. 9-10, algumas das partículas de nanoargila (visíveis como regiões mais brilhantes) tornaram-se dispersas na forma de domínios muito pequenos - isto é, dimensão axial variando entre cerca de 50 e 300 nanômetros. O masterbatch em si formou também domínios de um tamanho em microescala (dimensão axial a partir de cerca de 1 a cerca de 5 micrômetros). Também, o aditivo de microinclusão (Vistamaxx<sup>TM</sup>) formou domínios alongados, enquanto o aditivo de nanoinclusão (Lotader<sup>®</sup>, visíveis como pontos escuros ultrafinos) e o masterbatch de nanoargila formaram domínios esferoidais. A película estirada é mostrada nas Figs. 11-12. Tal como estruturado, a estrutura cavitada é mais aberta e demonstra ampla variedade de tamanhos de poros. Além de microporos altamente alongados, formados pelas primeiras inclusões (Vistamaxx<sup>TM</sup>), as inclusões de masterbatch de nanoargila formaram microporos esferoidais mais abertos, com uma dimensão axial de cerca de 10 micra ou menos e uma dimensão transversal de cerca de 2

micra. Os nanoporos esféricos são também formados pelo segundo aditivo de inclusão (Lotader®) e terceiro aditivo de inclusão (partículas de nanoargila).

### **EXEMPLO 3**

**[00114]** A capacidade de criar um material polimérico tendo propriedades únicas foi demonstrada. Inicialmente, uma mistura de 85,3% em peso de PLA 6201D, 9,5% em peso de Vistamaxx™ 2120, 1,4% em peso de Lotader® AX8900 e 3,8% em peso de PLURIOL® WI 285 foi formada. Os polímeros foram introduzidos em uma extrusora de rosca dupla de co-rotação (ZSK-30, diâmetro de 30 mm, comprimento de 1328 milímetros) para a produção de compostos que foram fabricados pela Werner and Pfleiderer Corporation, de Ramsey, Nova Jersey. A extrusora possuía 14 zonas, numeradas sequencialmente de 1-14, a partir do funil de alimentação até o molde. A primeira zona de barril #1 recebeu as resinas *por meio* de alimentadora gravimétrica a uma vazão total de 15 libras por hora. O PLURIOL® WI285 foi adicionado por meio de bomba injetora na zona de barril #2. O molde usado para extrudar a resina tinha 3 aberturas de molde (6 milímetros de diâmetro) que eram separadas por 4 milímetros. Após a formação, a resina extrudada foi resfriada numa correia transportadora resfriada por ventilação e formadas em péletes por um peletizador Conair. A velocidade da rosca da extrusora era de 200 rotações por minuto (“rpm”). Os peletes foram então alimentadas em massa a uma extrusora de rosca de sinal aquecida até uma temperatura de 212 °C em que a mistura fundida saía por uma fenda de 4,5 polegadas e extraída a uma espessura de película entre 0,54 a 0,58 mm.

### **EXEMPLO 4**

**[00115]** A folha produzida no Exemplo 3 foi cortada a um comprimento de 6" e, em seguida, estirada até 100% de alongamento usando uma estrutura elástica hidráulica MTS 820 em modo elástico a 50 mm/min.

### **EXEMPLO 5**

**[00116]** A folha produzida no Exemplo 3 foi cortada a um comprimento de 6" e, em seguida, estirada até 150% de alongamento usando uma estrutura elástica hidráulica MTS 820 em modo elástico a 50 mm/min.

### **EXEMPLO 6**

**[00117]** A folha produzida no Exemplo 3 foi cortada num comprimento de 6" e em seguida estirada até 200% de alongamento usando uma estrutura elástica hidráulica MTS 820 no modo de tensão a 50 mm/min. As propriedades térmicas dos Exemplos 3-6 foram então determinadas. Os resultados são apresentados na tabela abaixo.

Exemplo	Espessura de amostra (mm)	Temperatura de Superfície Superior (°C)	Temperatura de Superfície Inferior (°C)	Temperatura de Dissipador de Calor (°C)	Temperatura de Amostra Média (°C)	Resistência Térmica (m²K/W)	Admitância Térmica (W/m²K)	Condutividade Térmica (W/mK)
3	0,58	40,5	30,0	11,3	35,3	0,0032	312,5	0,180
4	0,54	40,5	26,4	10,3	33,5	0,0054	185,2	0,100
5	0,57	40,5	26,1	10,3	33,3	0,0057	175,4	0,100
6	0,56	40,5	25,1	10,0	32,8	0,0064	156,3	0,087

### **EXEMPLO 7**

**[00118]** Os péletes foram formados como descrito no Exemplo 3 e em seguida alimentados em massa em uma extrusora de rosca única Rheomix 252 com uma razão L/D de 25:1 e aquecida a uma temperatura de 212 °C, em que a mistura fundida saía por um molde de película fundida s Haake de 6 polegadas de largura, e estirada até uma espessura de película variando de 39,4 µm a 50,8 µm através de um rolo de coleta Haake. A película foi extraída no sentido da máquina a uma deformação longitudinal de 160% a uma taxa de tração de 50 mm/min (taxa de deformação de 67% por min) através de uma estrutura elástica MTS Synergie 200 com pinças a comprimento de calibre de 75 mm.

### **EXEMPLO 8**

**[00119]** Películas foram formadas como descrito no Exemplo 7, exceto

que a película foi também esticada no sentido transversal da máquina numa deformação de 100% a uma taxa de tração de 50 mm/min (taxa de deformação de 100%/min) com pinças num comprimentos de calibre de 50 mm. Várias propriedades das películas dos Exemplos 7-8 foram testadas conforme descrito acima. Os resultados são apresentados abaixo na tabela abaixo.

### Propriedades da Película

Ex .	Espessura média ( $\mu\text{m}$ )	Razão de expansão ( $\phi$ )	Porcentagem de volume vazio ( $\%V_v$ )	Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	WVTR ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hrs.}$ )
7	41,4	1,82	45	0,65	5453
8	34,0	2,13	53	0,56	4928

### Propriedades elásticas

Exemplo		Média Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Média Módulo (MPa)	Média Tensão de cedência (MPa)	Média Tensão de ruptura (Mpa)	Média Deformação na ruptura (%)	Média Energia por volume na ruptura ( $\text{J}/\text{cm}^3$ )
7	M	44,5	466	41,4	36,9	54,6	16,8
	D	40,4	501	15,9	15,9	62,6	9,4
8	M	37,3	265	26,7	26,3	85,5	15,8
	D	34,3	386	25,1	25,2	45,8	9,3

### EXEMPLO 9

[00120] Três (3) amostras das películas esticadas e com espaços vazios do Exemplo 1 foram formadas a uma densidade de  $0,60 \text{ g}/\text{cm}^3$ . Essas películas foram submetidas ao tratamento com calor a uma temperatura de  $40^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$  e  $90^\circ\text{C}$ , respectivamente. As propriedades elásticas e a densidade foram, então, determinadas e comparadas às propriedades da película antes do tratamento com calor. Os resultados são apresentados na tabela abaixo.

Tratamento com calor	Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Razão entre Densidade	Média Deformação na ruptura	Razão entre Deformação na	Média Módulo	Razão entre Módulo Não	Média Tensão de	Razão entre Tensão na
----------------------	--------------------------------------	-----------------------	-----------------------------	---------------------------	--------------	------------------------	-----------------	-----------------------

		Não Aquecida e Aquecida	(%)	Ruptura Não Aquecido e Aquecido	(MPa)	Aquecido e Aquecido	ruptura (Mpa)	Ruptura Não Aquecida e Aquecida
-	0,60	-	60	-	898	-	39,4	-
40°C	0,62	0,96	59	1,02	889	0,99	39,5	1,00
60°C	0,77	0,78	76	0,79	1263	0,71	44,5	0,88
90°C	0,86	0,70	91	0,66	1467	0,61	46,2	0,85

### **EXEMPLO 10**

[00121] Três (3) amostras das películas esticadas e com espaços vazios do Exemplo 1 foram formadas a uma densidade de 0,72 g/cm<sup>3</sup>. Essas películas foram submetidas ao tratamento com calor a uma temperatura de 40°C, 60°C e 90°C, respectivamente. As propriedades elásticas e a densidade foram, então, determinadas e comparadas às propriedades da película antes do tratamento com calor. Os resultados são apresentados na tabela abaixo.

Tratamento com calor	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Razão entre Densidade Não Aquecida e Aquecida	Média Deformação na ruptura (%)	Razão entre Deformação na Ruptura Não Aquecido e Aquecido	Média Módulo (MPa)	Razão entre Módulo Não Aquecido e Aquecido	Média Tensão de ruptura (Mpa)	Razão entre Tensão na Ruptura Não Aquecida e Aquecida
-	0,72	-	78	-	975	-	38,2	-
40°C	0,73	0,99	74	1,05	987	0,99	39,8	0,96
60°C	0,85	0,85	64	0,82	1191	0,82	42,7	0,89
90°C	0,98	0,73	88	1,13	1594	0,61	45,0	0,85

[00122] Embora a invenção tenha sido descrita em detalhes em relação às suas modalidades específicas, será contemplado que os versados na técnica, após obter uma compreensão do exposto anteriormente, poderão facilmente conceber alterações, variações e equivalentes dessas modalidades. Nesse sentido, o escopo da presente invenção deve ser

avaliado como aquele das reivindicações anexas e quaisquer equivalentes a estas.

## REIVINDICAÇÕES

1. Método para controlar seletivamente o grau de porosidade em um material polimérico, **caracterizado** pelo fato de que o material é formado por uma composição termoplástica contendo um aditivo de microinclusão polimérico e um aditivo de nanoinclusão polimérico que são dispersos dentro de uma fase contínua de um polímero matriz na forma de domínios discretos, e em que a pelo menos uma parte do material polimérico é deformada para que uma rede porosa seja formada nela, o método compreendendo: o tratamento com calor de pelo menos uma parte do material polimérico deformado, em que o material tratado com calor exibe um volume de poros menor que o material antes do tratamento com calor; em que o aditivo de microinclusão constitui de 0,1% em peso a 20% em peso da composição termoplástica com base no peso da formulação; e em que o aditivo de nanoinclusão constitui de 0,01% em peso a 15% em peso da composição termoplástica com base no peso da formulação.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o material é tratado com calor numa temperatura acima da temperatura de transição vítreia do polímero matriz; e/ou em que o material é tratado com calor numa temperatura de 40° a 200°C.

3. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que o material polimérico é deformado numa temperatura de -50 °C a 125 °C; e/ou

em que o material polimérico é deformado numa temperatura que é de pelo menos cerca de 10 °C abaixo da temperatura de transição vítreia do polímero matriz e/ou do aditivo de microinclusão; e/ou

em que o material polimérico é deformado numa razão de tração de 1,1 a 3,5.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores,

**caracterizado** pelo fato de que o volume médio de poros do material deformado antes do tratamento com calor é de 15% a 80% por cm<sup>3</sup>, preferencialmente, em que o volume médio de poros do material após o tratamento com calor é menor que 40%.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que a razão entre a densidade do material deformado antes do tratamento com calor e a densidade do material após o tratamento com calor é de 0,1 a 0,95; e/ou

em que a razão do módulo de elasticidade do material polimérico deformado antes do tratamento com calor e o módulo de elasticidade do material após o tratamento com calor é de 0,1 a 0,95.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que o módulo de elasticidade do material polimérico deformado antes do tratamento com calor é de 2500 MPa ou menos, preferencialmente em que o módulo de elasticidade do material polimérico após o tratamento com calor é maior que 1000 MPa como determinado de acordo com ASTM D638-10 a 23 °C.

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que o material define uma primeira zona deformada que é contígua a uma segunda zona deformada, em que apenas a segunda zona é submetida ao tratamento com calor.

8. Método, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato de que o volume médio de poros do material dentro da primeira zona é de 15% a 80% por cm<sup>3</sup>, e em que o volume médio de poros do material dentro da segunda zona é menor que 15% por cm<sup>3</sup>.

9. Método, de acordo com a reivindicação 7 ou 8, **caracterizado** pelo fato de que a razão entre o módulo de elasticidade do material dentro da primeira zona e o módulo de elasticidade do material dentro da segunda zona é de 0,1 a 0,95, preferencialmente, em que o módulo de elasticidade do

material dentro da primeira zona é de 2500 MPa ou menos, e em que o módulo de elasticidade do material polimérico dentro da segunda zona é maior que 1000 MPa, como determinado de acordo com ASTM D638-10 a 23°C.

10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que a rede porosa inclui uma pluralidade de nanoporos com uma dimensão transversal média de 800 nanômetros ou menos, e preferencialmente, em que a rede porosa inclui ainda microporos, mais preferencialmente em que a razão de aspecto dos microporos é de 1 a 30.

11. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que a fase contínua constitui de 60% em peso a 99% em peso da composição termoplástica; e/ou em que o aditivo de microinclusão constitui de 0,1% em peso a 20% em peso da composição, com base no peso da fase contínua; e/ou em que o aditivo de nanoinclusão constitui de 0,01% em peso a 10% em peso da composição, com base no peso da fase contínua.

12. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que o polímero matriz inclui um poliéster ou poliolefina, preferencialmente em que o polímero matriz inclui um poliéster tendo uma temperatura de transição vítreia de 0 °C ou mais, tal como ácido polilático.

13. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que o aditivo de microinclusão inclui uma poliolefina, tal como um homopolímero de propileno, copolímero de propileno/α-olefina, copolímero de etileno/α-olefina ou uma combinação dos mesmos.

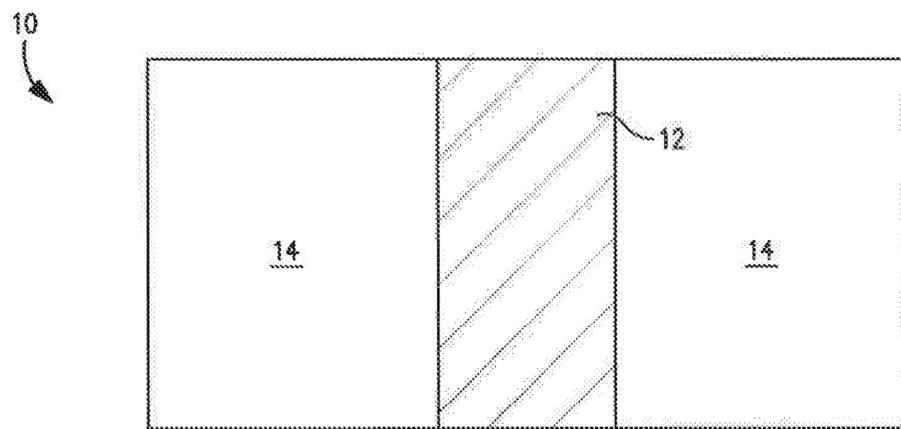
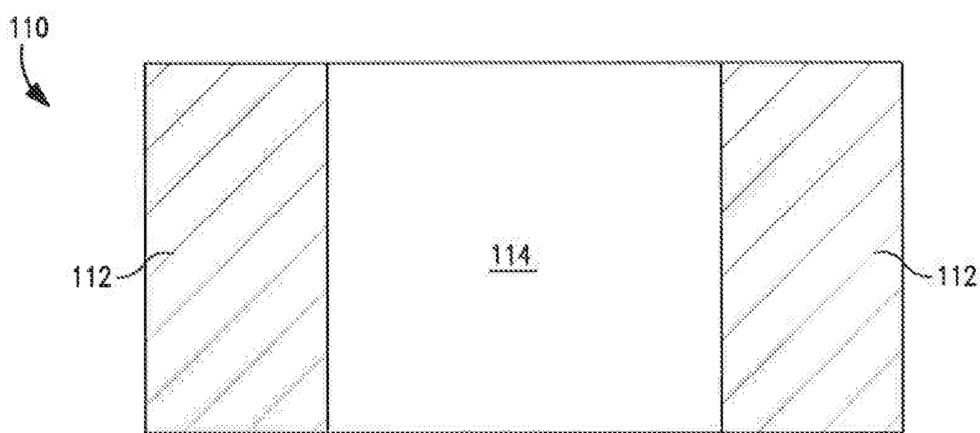
14. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que a razão entre o parâmetro de

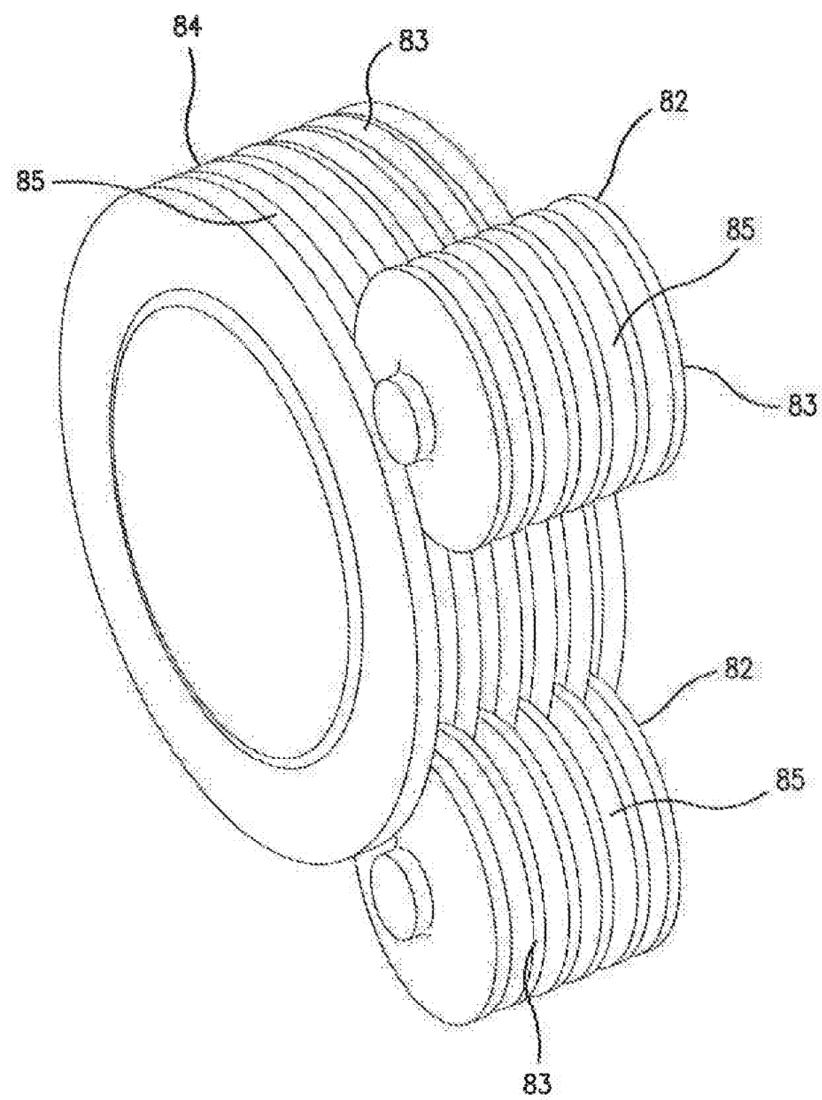
solubilidade para o polímero matriz e o parâmetro de solubilidade do aditivo de microinclusão é de 0,5 a 1,5, a razão entre a taxa de fluxo à fusão para o polímero matriz e a taxa de fluxo à fusão do aditivo de microinclusão é de 0,2 a 8, e/ou a razão entre o módulo de elasticidade de Young do polímero matriz e o módulo de elasticidade de Young do aditivo de microinclusão é de 1 a 250.

15. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que o aditivo de nanoinclusão é uma poliolefina funcionalizada, tal como um poliepóxido.

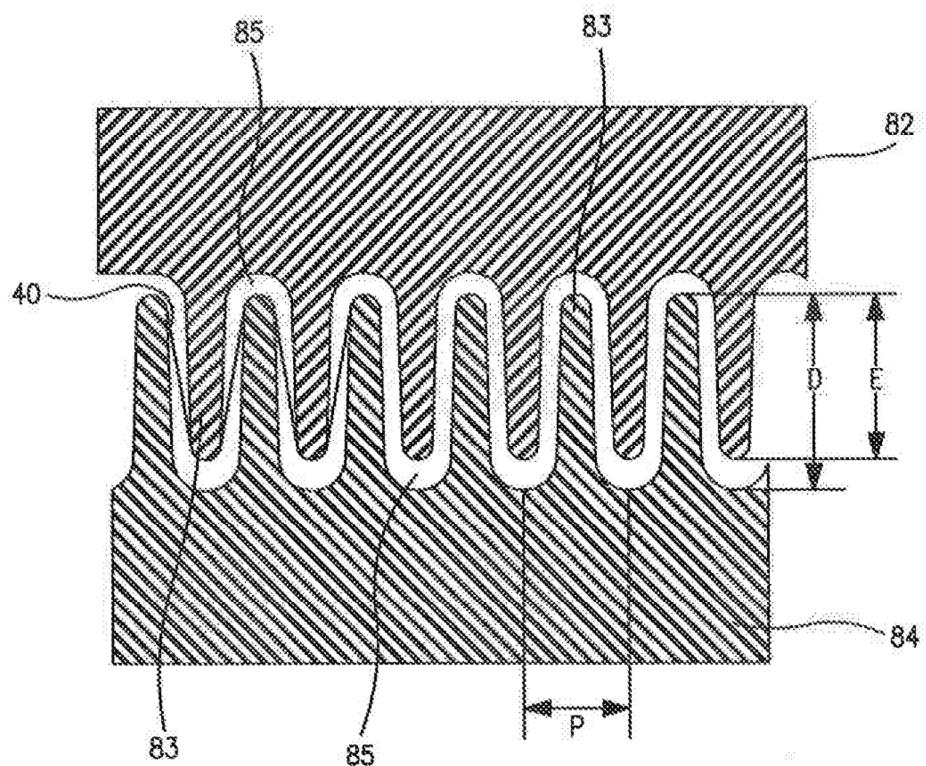
16. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que a composição termoplástica compreende ainda um modificador interfásico.

17. Material polimérico **caracterizado** pelo fato de que é formado de acordo com o método, como definido em qualquer uma das reivindicações anteriores.

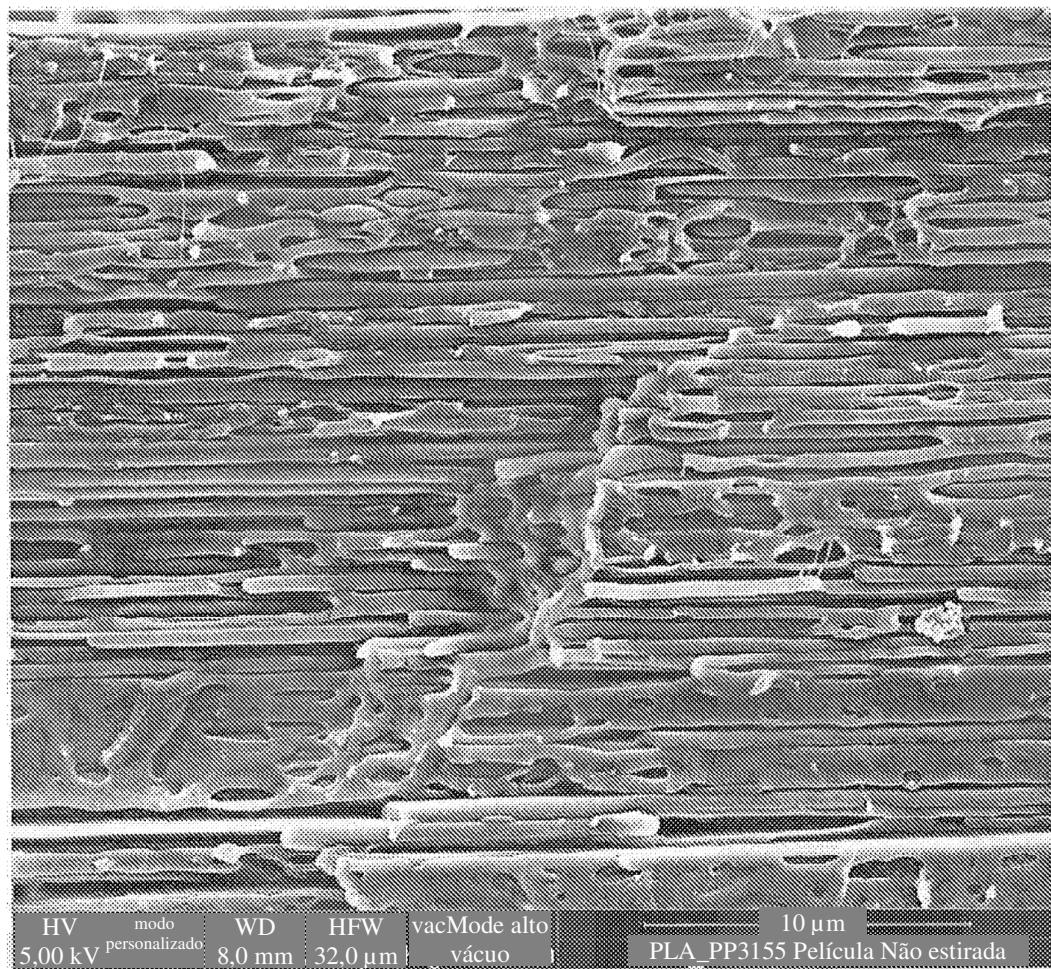
**FIG. 1****FIG. 2**



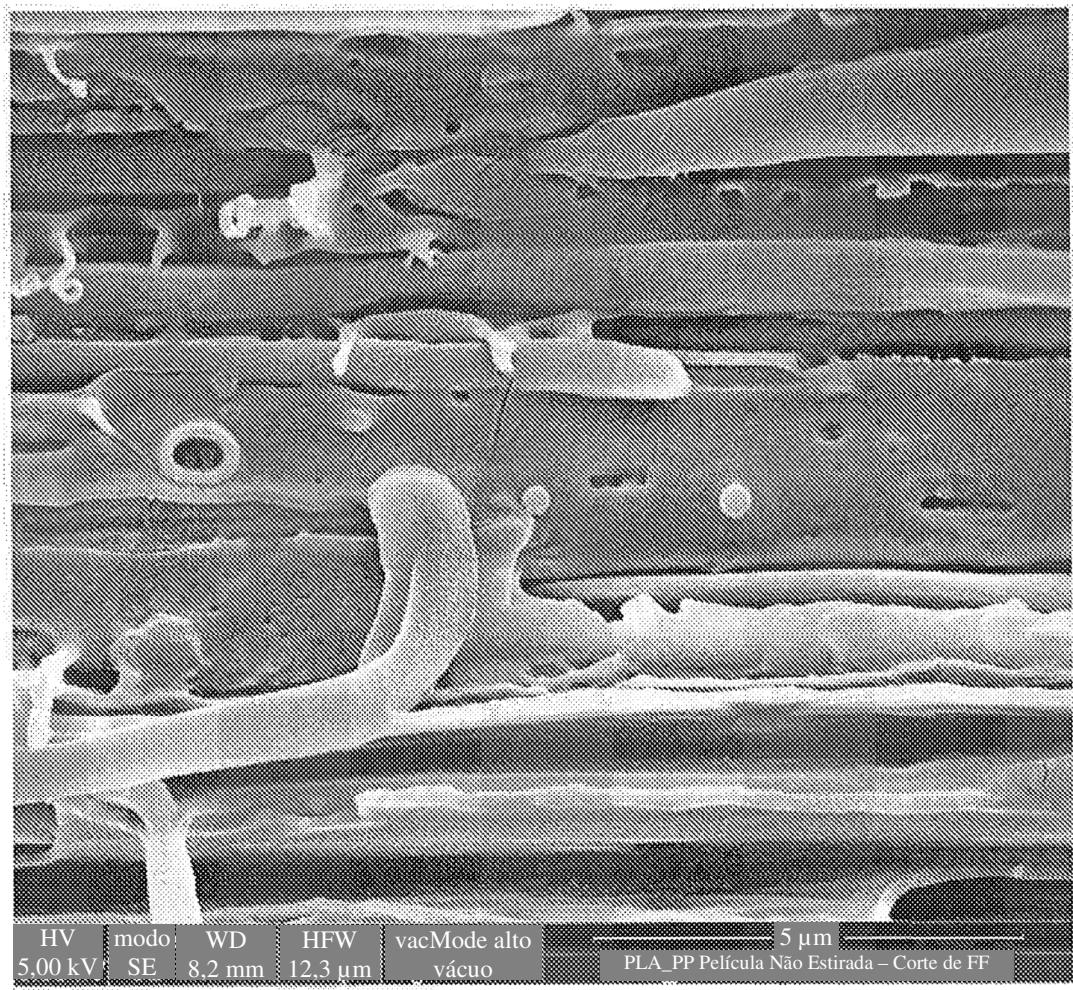
**FIG. 3**

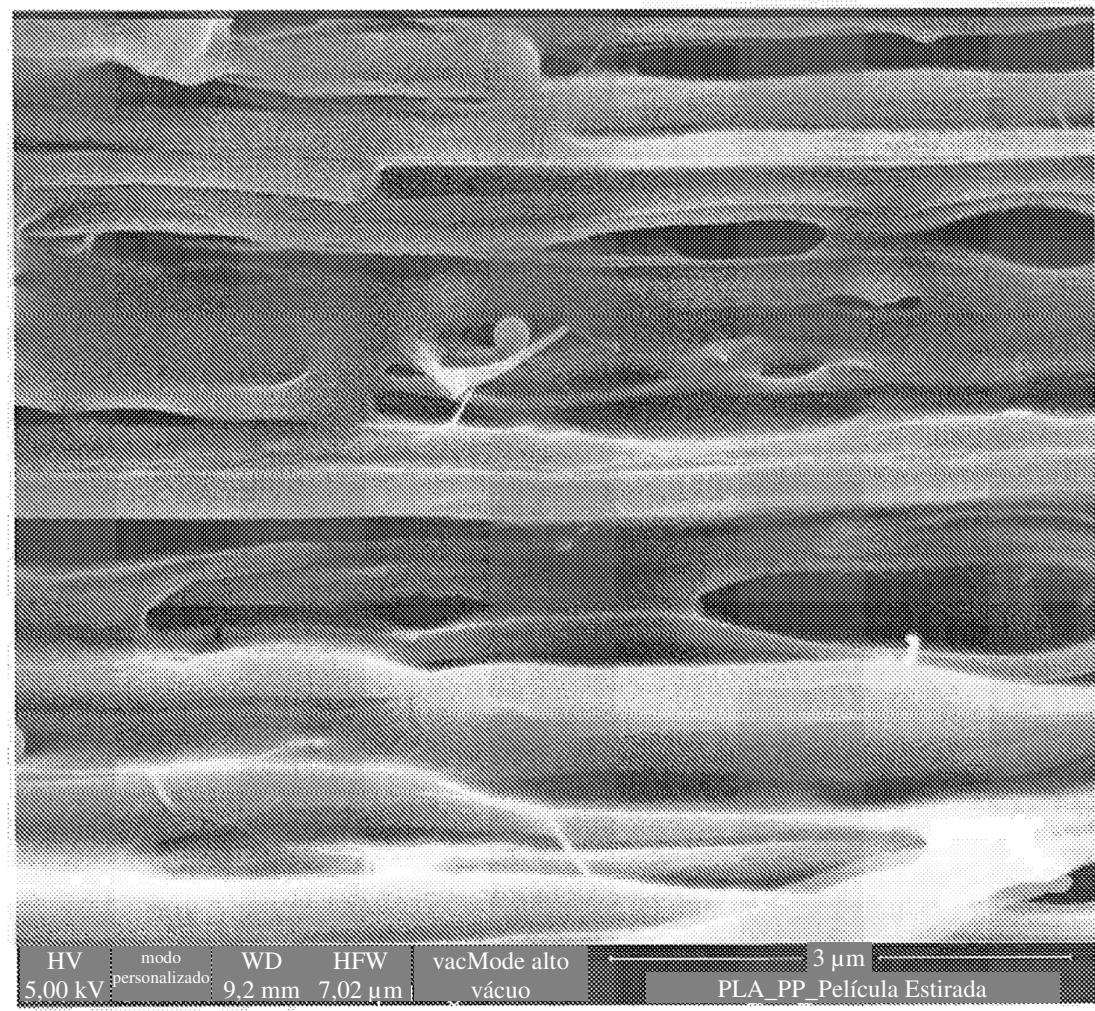


**FIG. 4**

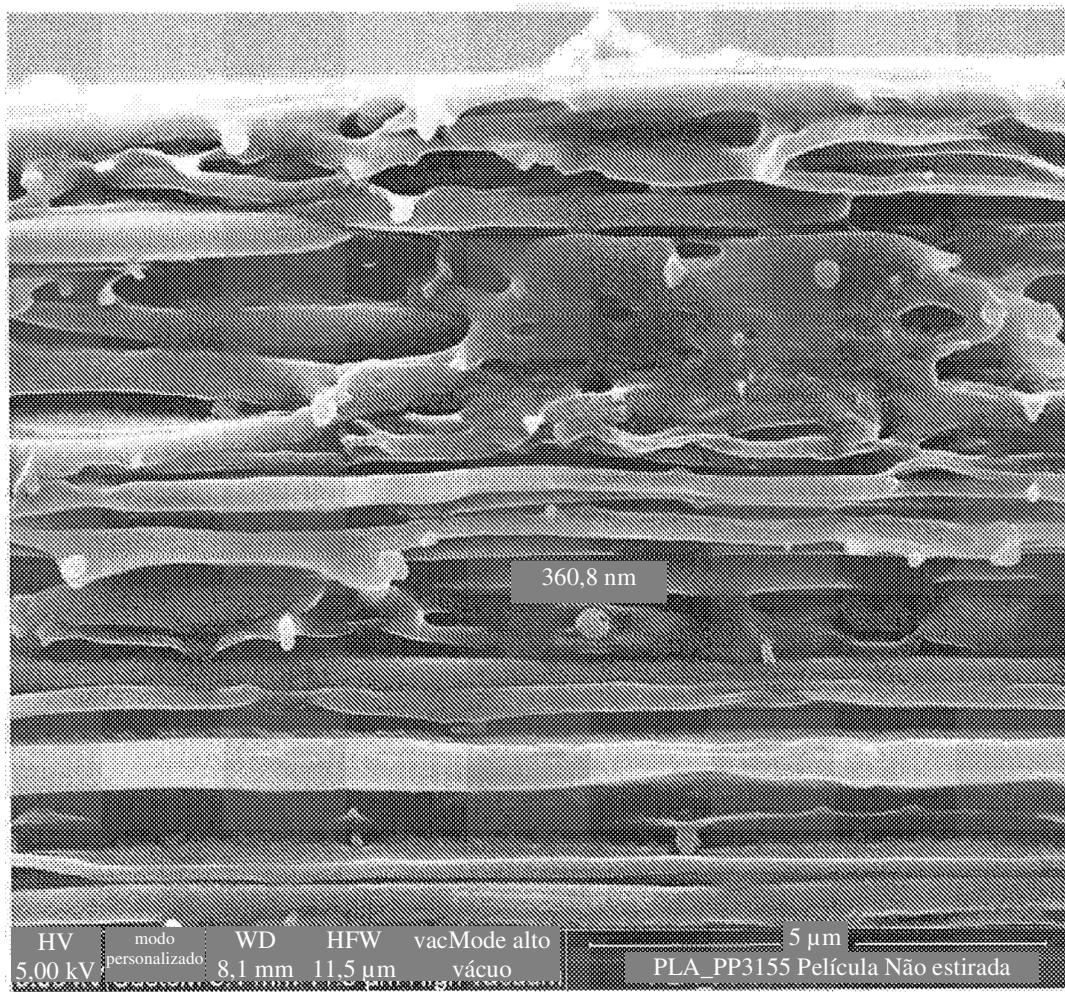


**FIG. 5**

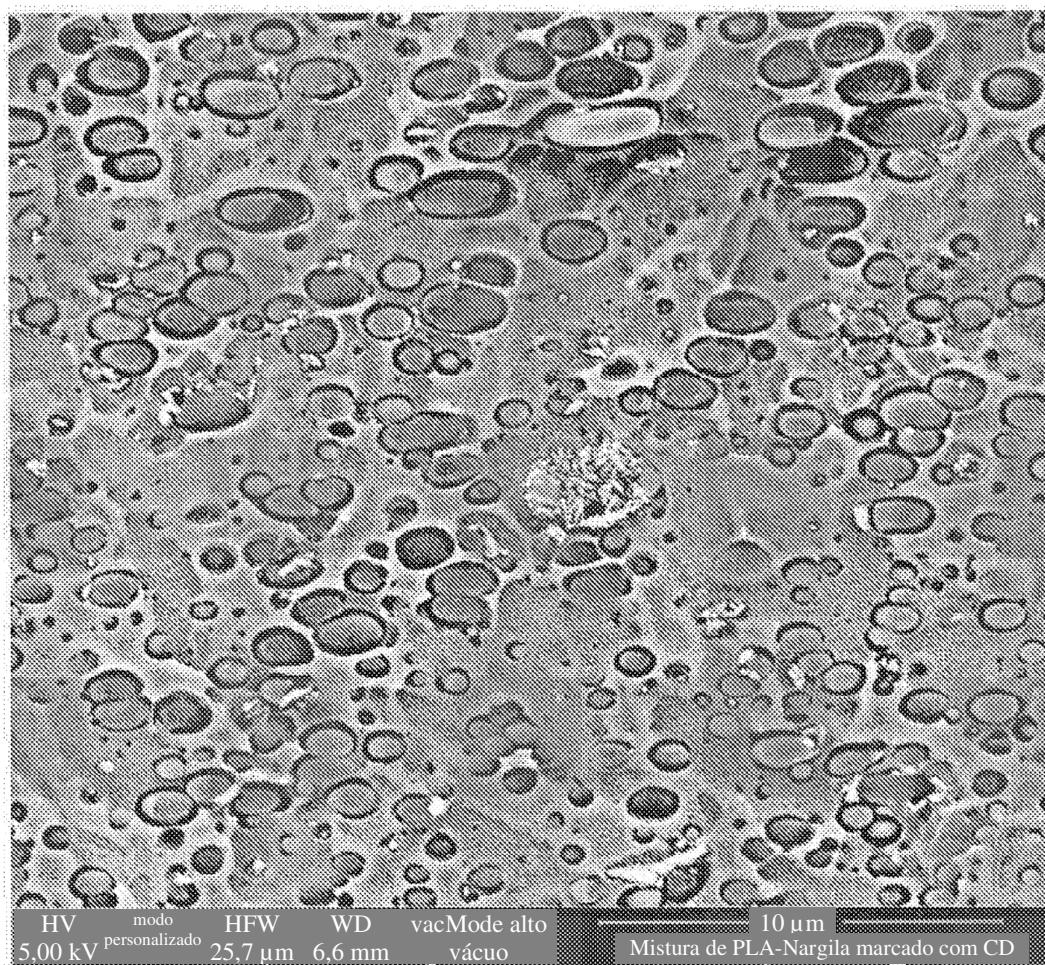
**FIG. 6**



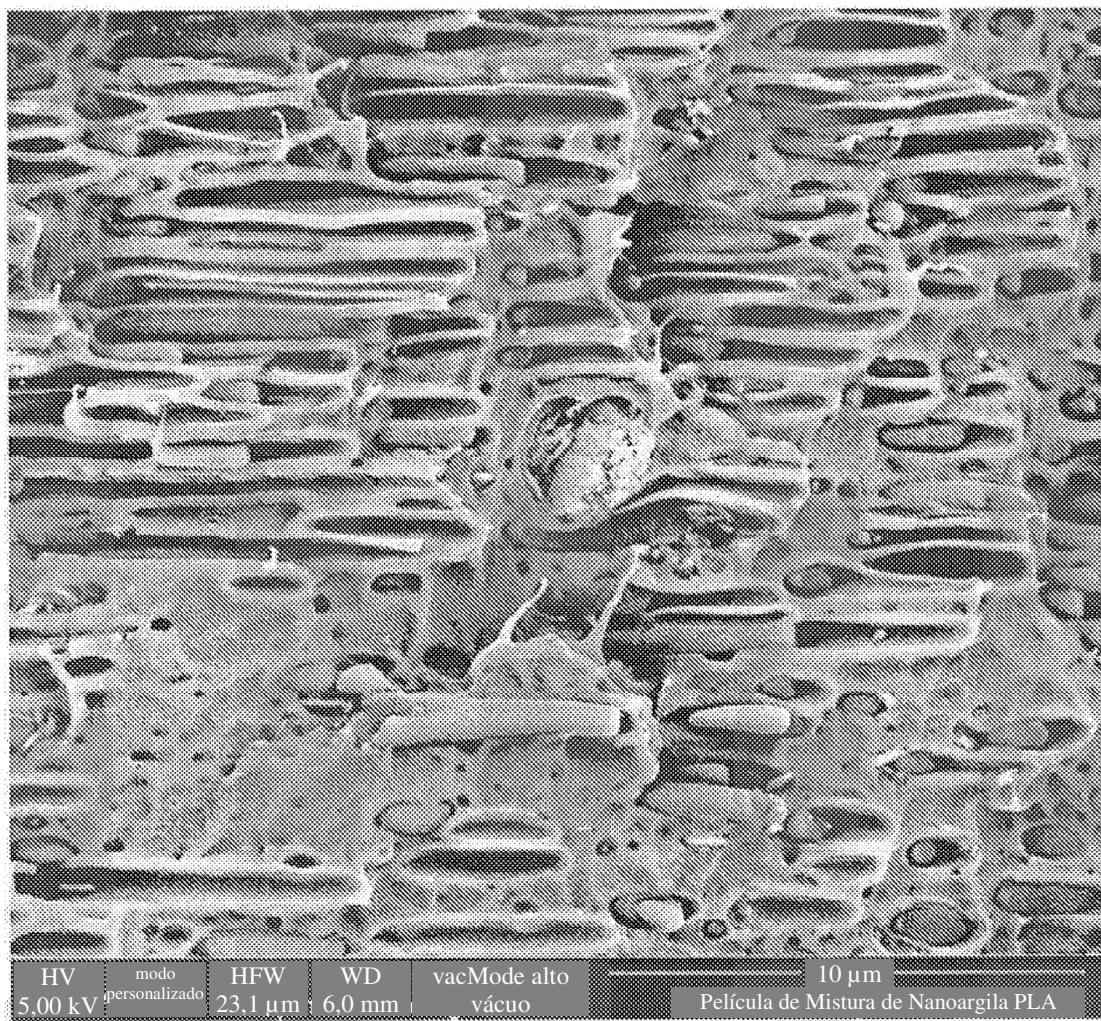
**FIG. 7**



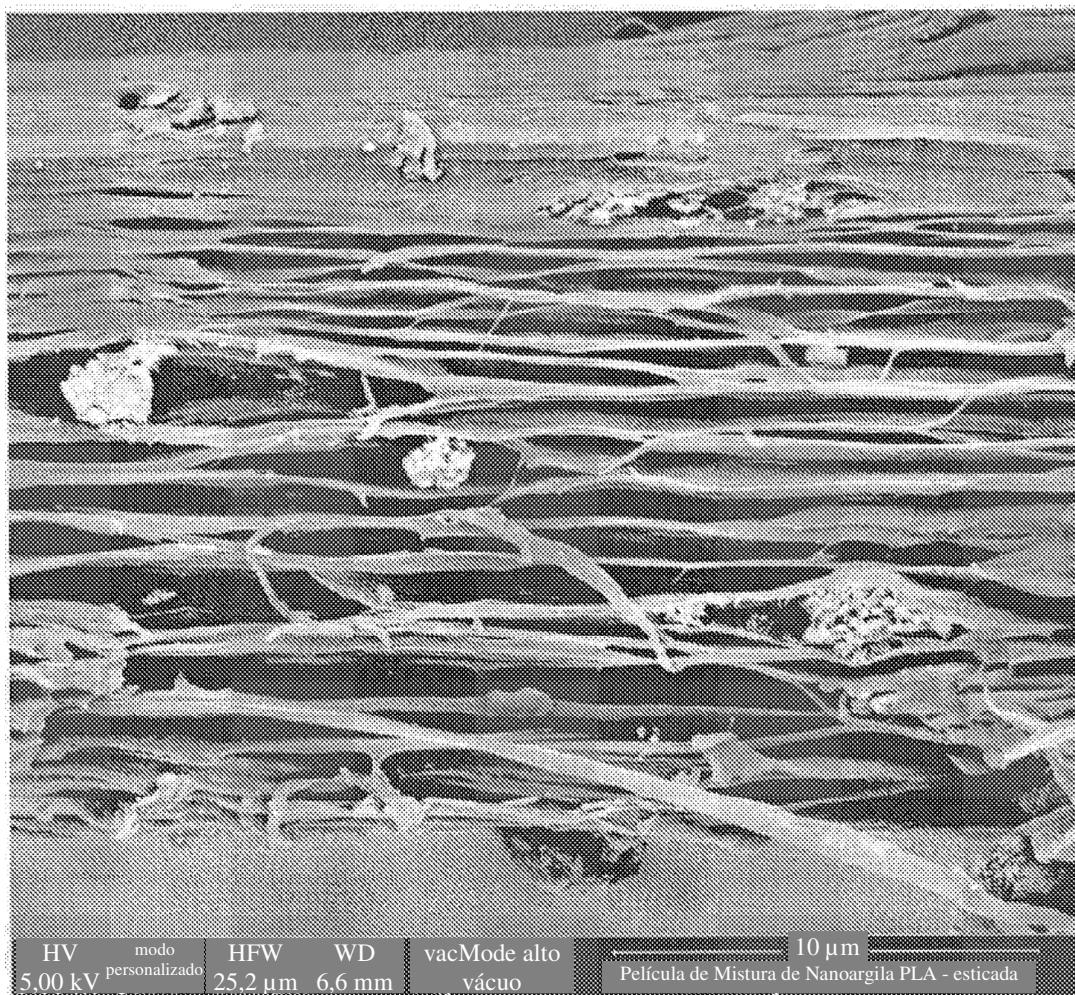
**FIG. 8**



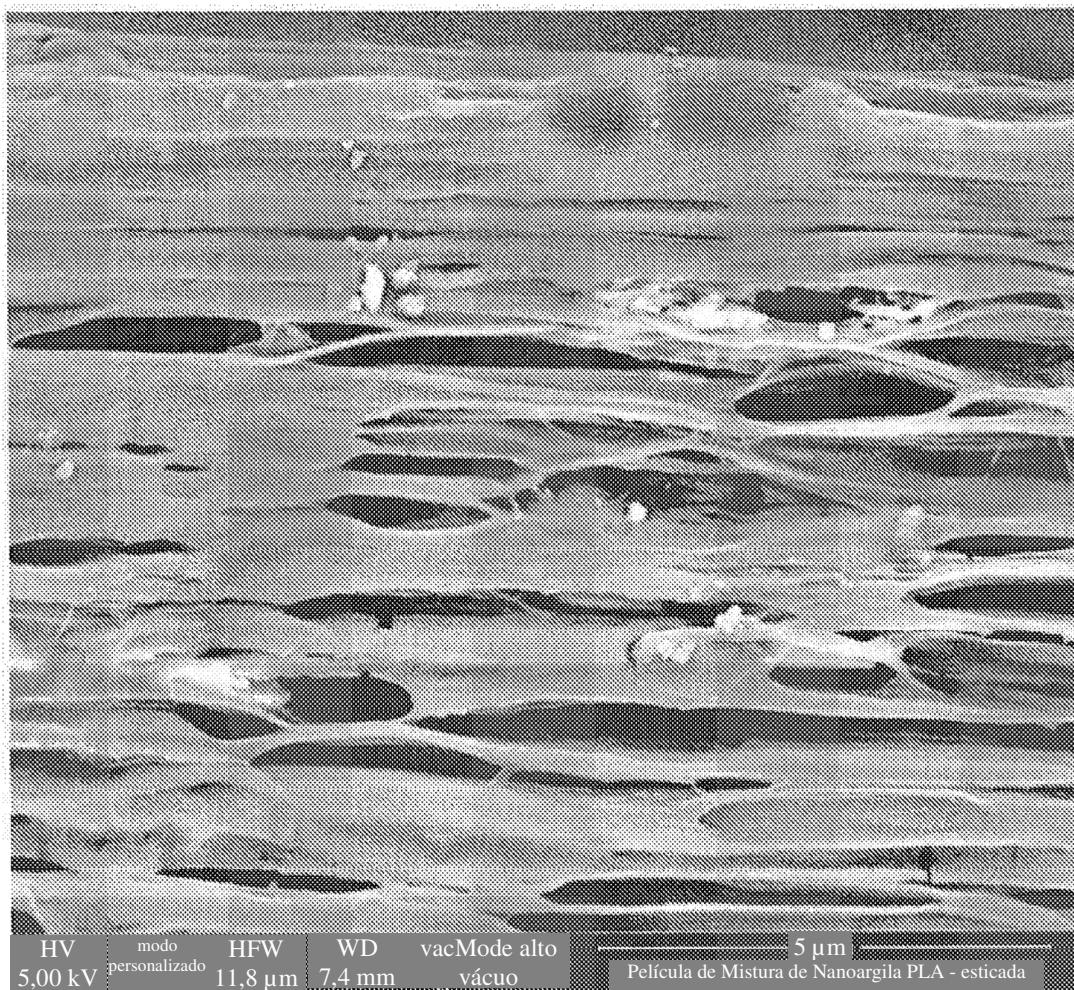
**FIG. 9**



**FIG. 10**



**FIG. 11**



HV 5,00 kV modo personalizado HFW 11,8  $\mu$ m WD 7,4 mm vacMode alto v $\acute{a}$ cuo 5  $\mu$ m Pel $\acute{a}$ cula de Mistura de Nanoargila PLA - esticada

**FIG. 12**