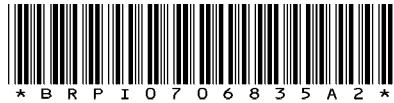




República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) PI0706835-2 A2



* B R P I 0 7 0 6 8 3 5 A 2 *

(22) Data de Depósito: 18/01/2007
(43) Data da Publicação: 05/04/2011
(RPI 2100)

(51) Int.CI.:
C23C 14/56
C23C 14/58

(54) Título: PROCESSO DE FORMAÇÃO DE FOLHA COMPOSTA METALIZADA PERMEÁVEL A VAPOR D'ÁGUA, FOLHA COMPOSTA METALIZADA PERMEÁVEL A VAPOR D'ÁGUA E CAMADA DE BARREIRA DE CONSTRUÇÃO

(30) Prioridade Unionista: 18/01/2006 US 11/334,221

(73) Titular(es): E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

(72) Inventor(es): Angelo Yializis, Ioannis V. Bletsos, John James Barnes, Michael G. Mikhael

(74) Procurador(es): Priscila Penha de Barros Thereza

(86) Pedido Internacional: PCT US2007001432 de 18/01/2007

(87) Publicação Internacional: WO WO 2007/084663de
26/07/2007

(57) Resumo: PROCESSO DE FORMAÇÃO DE FOLHA COMPOSTA METALIZADA PERMEÁVEL A VAPOR D'ÁGUA, FOLHA COMPOSTA METALIZADA PERMEÁVEL A VAPOR D'ÁGUA E CAMADA DE BARREIRA DE CONSTRUÇÃO. Processo de formação de folha composta metálica permeável a vapor d'água com baixa emissão por meio do revestimento de folha permeável a vapor d'água com pelo menos um metal e exposição do metal recém depositado a plasma oxidante, de maneira a formar óxido metálico sintético protetor sobre o metal. O material de folha composta é apropriado para uso como camada de barreira de construção tal como forro de teto e revestimento de casas.



PI0706835-2

**“PROCESSO DE FORMAÇÃO DE FOLHA COMPOSTA METALIZADA
PERMEÁVEL A VAPOR D’ÁGUA, FOLHA COMPOSTA METALIZADA
PERMEÁVEL A VAPOR D’ÁGUA E CAMADA DE BARREIRA DE
CONSTRUÇÃO”**

5

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a processo de preparação de folhas metalizadas permeáveis a vapor d’água com baixa emissão que possuem resistência superior à corrosão da camada metálica e baixa emissão.

Produtos de folhas compostas permeáveis a vapor d’água tais como tecidos, filmes ou seus compostos que possuem depositada sobre pelo menos uma superfície da folha uma camada metálica, tal como de alumínio, e revestimento polimérico externo protetor, tal como acrilato ou verniz, são úteis como barreiras contra a radiação eletromagnética e térmicas em construções na forma de revestimento doméstico ou forro de teto (também denominadas “camadas de barreira de construção”). Quando a folha composta é utilizada como camada de barreira de construção, a camada metálica reflete radiação infravermelha e transmite pouca radiação infravermelha, fornecendo barreira térmica que reduz a perda de energia e mantém a construção mais fria no verão e mais quente no inverno.

Essas folhas metalizadas permitem a passagem de vapor d’água através da folha, de forma a evitar a condensação de umidade no isolamento que é instalado atrás da folha, fornecendo ao mesmo tempo barreira para ar e água no estado líquido e aumentando a eficiência energética da construção. A Patente Norte-Americana nº 4.999.222 de Jones et al descreve folhas de polietileno metalizadas permeáveis a vapor d’água que possuem baixa emissão preparadas por meio de calandragem de folha de fibrilas e filme plexifilamentar seguida por metalização a vácuo. A Patente Norte-Americana nº 4.974.382 de Avellanet descreve barreira contra infiltrações e energia que pode ser

permeável ou impermeável a vapor e possui pelo menos uma camada metalizada sobre ela. O Pedido de Patente Internacional PCT publicado nº WO 01/28770 de Squires et al descreve membranas de construção respiráveis que incluem camada inferior de filme microporoso e camada superior formada de tecido polimérico filamentoso, tal como tecido spunbond, que recebe revestimento metálico refletor permeável a vapor d'água. O Pedido de Patente Norte-Americano nº 2003/0136078 de Brown et al descreve método de isolamento de construção que inclui a etapa de introdução de membrana isolante que compreende camada refletora e camada têxtil respirável na cavidade entre a camada de cobertura externa e a estrutura. A camada metalizada pode ser opcionalmente revestida com camada protetora de plástico ou verniz para proteger a superfície metálica.

DESCRÍÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a processo de formação de folha composta metálica permeável a vapor d'água que compreende a colocação de folha permeável a vapor d'água porosa em câmara a vácuo e colocação de vácuo no interior da mencionada câmara a vácuo, depósito de revestimento metálico sobre pelo menos uma superfície de folha permeável a vapor d'água porosa de forma a cobrir substancialmente as superfícies externas da folha permeável a vapor d'água enquanto os seus poros são mantidos substancialmente descobertos e oxidação da superfície do revestimento metálico com plasma que contém oxigênio no interior da mencionada câmara a vácuo para formar revestimento de óxido metálico sintético.

Outra realização da presente invenção é folha composta metalizada permeável a vapor d'água que compreende folha permeável a vapor d'água porosa que possui primeira e segunda superfícies externas e pelo menos um revestimento com múltiplas camadas que compreende revestimento metálico que possui espessura de cerca de quinze nanômetros a duzentos

nanômetros depositado sobre a primeira superfície externa da folha permeável a vapor d'água porosa, revestimento de óxido metálico sintético que possui espessura de menos de cerca de 10 nm formado por meio da oxidação do revestimento metálico com plasma que contém oxigênio e revestimento orgânico externo que possui espessura de cerca de 0,05 µm a cerca de 1 µm depositado sobre o revestimento de óxido metálico, em que o revestimento com múltiplas camadas cobre substancialmente a superfície externa da folha permeável a vapor d'água porosa, deixando os seus poros substancialmente descobertos.

Outra realização da presente invenção é camada de barreira de construção que compreende folha permeável a vapor d'água selecionada a partir do grupo que consiste de tecidos não tecidos, materiais tecidos, filmes microporosos, filmes microperfurados e seus compostos, que possuem primeira e segunda superfícies externas e pelo menos um revestimento com múltiplas camadas que compreende revestimento metálico que possui espessura de cerca de quinze nanômetros a duzentos nanômetros depositado sobre a primeira superfície externa da folha permeável a vapor d'água, revestimento de óxido metálico sintético que possui espessura de menos de cerca de 10 nm formado por meio da oxidação da camada metálica com plasma que contém oxigênio e revestimento orgânico externo que possui espessura de cerca de 0,05 µm a cerca de 1 µm depositado sobre a camada metálica, em que o revestimento com múltiplas camadas cobre substancialmente a superfície externa da folha permeável a vapor d'água, deixando os poros substancialmente descobertos.

25 BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A Figura 1 é diagrama esquemático de aparelho apropriado para a formação de folha composta de acordo com a presente invenção.

A Figura 2 é gráfico de espectros de Espectroscopia de Elétrons

para Análise Química (ESCA) das superfícies de folha de fibrila-filme plexifilamentar de polietileno de alta densidade metalizado que possui óxido de alumínio formado naturalmente sobre ele e duas folhas de fibrila-filme plexifilamentar de polietileno de alta densidade metalizadas e pós-tratadas a 5 vácuo com plasma de oxigênio, o que indica a presença de alumínio e óxido de alumínio em profundidade de superfície de 10 nm.

As Figuras 3A e 3B são gráficos de espectros de ESCA das superfícies de filme de UHDPE metalizado que contém óxido de alumínio formado naturalmente sobre ele e dois filmes de UHDPE metalizados e pós-10 tratados a vácuo com plasma de oxigênio, o que indica a presença de alumínio e óxido de alumínio em profundidades de superfície de 5 nm (Figura 3A) e 10 nm (Figura 3B).

Descrição Detalhada da Invenção

As expressões “tecido não tecido”, “folha não tecida”, “camada 15 não tecida” e “teia não tecida”, da forma utilizada no presente, designam estrutura de fios individuais (tais como fibras, filamentos ou cordões) que são posicionados aleatoriamente para formar material plano sem padrão identificável, ao contrário de material tecido ou costurado. O termo “fibra” é utilizado no presente para incluir fibras básicas bem como filamentos 20 contínuos. Exemplos de tecidos não tecidos incluem teias sopradas por fusão, teias não tecidas spunbond, teias fiadas por ignição, teias com base em fibras básicas incluindo teias cardadas e depositadas a ar, teias entrelaçadas e folhas compostas que compreendem mais de uma teia não tecida.

O termo “plexifilamentar”, da forma utilizada no presente, indica 25 teia ou rede integral tridimensional de uma série de elementos de fibrila-filme finos, similares a fitas, com comprimento aleatório e espessura de filme média de menos de cerca de quatro micra e largura média de fibrila de menos de cerca de 25 micra. Em estruturas plexifilamentares, os elementos de filme e

fibrila geralmente são alinhados coextensivamente com o eixo longitudinal da estrutura e unem-se e separam-se intermitentemente em intervalos regulares em vários locais ao longo de todo o comprimento, largura e espessura da estrutura, para formar rede tridimensional contínua. Teia não tecida de 5 elementos de filme e fibrila plexifilamentares é designada no presente, de forma intercambiável, "folha plexifilamentar fiada por ignição" e "folha de fibrila-filme plexifilamentar". Exemplo de estrutura de fibrila-filme plexifilamentar é folha de poliolefina fiada por ignição vendida com o nome comercial Tyvek® da E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware).

10 Na fabricação convencional de folhas metalizadas apropriadas para uso como camadas de barreira de construção, a camada metálica depositada é exposta a condições ambiente, que incluem ar e umidade, em alguns casos por vários dias antes de ser coberta com revestimento polimérico protetor. Como resultado desta exposição, forma-se camada fina de óxido 15 metálico sobre a superfície do metal. A espessura do filme de óxido aumenta por período de vários minutos até diversos dias com exposição contínua a ar, após o quê a camada de óxido atinge espessura que evita ou dificulta significativamente o contato de oxigênio com a camada metálica, reduzindo oxidação adicional.

20 Tipicamente, o óxido metálico é formado durante a armazenagem ou o transporte e nenhum cuidado adicional é tomado para controlar o ambiente ao qual são expostas as folhas metalizadas. Em ambientes com alta umidade, por exemplo, o óxido formado será hidratado, o que pode iniciar corrosão metálica e comprometer a qualidade da camada metálica antes que 25 seja revestida com revestimento de polímero externo. Acreditava-se anteriormente que a camada de óxido metálico natural que se forma sobre a superfície do metal como resultado da exposição a condições ambientes, conhecidamente muito fina (da ordem de nanômetros), não fornecesse muita

proteção ao metal e, de forma similar, aumentaria indesejavelmente a emissão da folha metalizada.

Descobriu-se surpreendentemente que a camada fina de óxido metálico realmente fornece alguma proteção da camada metálica contra 5 corrosão, sem virtualmente nenhum impacto ou impacto mínimo sobre a emissão da folha composta metalizada.

Como as folhas compostas metalizadas descritas acima utilizam métodos de revestimento convencionais, a permeabilidade a vapor d'água é indesejavelmente baixa para uso como camadas de barreira de construção. 10 Como resultado, processos alternativos de formação de folhas metalizadas apropriadas para uso como camadas de barreira de construção foram desenvolvidos e encontram-se descritos no Pedido de Patente Norte-Americano co-pendente nº 10/924.218, depositado em 23 de agosto de 2004, integralmente incorporado ao presente como referência. Nestes processos, a(s) 15 camada(s) metálica(s) e o(s) revestimento(s) polimérico(s) é (são) depositado(s) sobre folha permeável a vapor d'água a vácuo, de forma que o revestimento polimérico seja formado diretamente sobre a camada metálica recém depositada e nenhuma oportunidade é disponível para a formação de óxido metálico sobre a camada metálica. Descobriu-se que, apesar da 20 presença do revestimento polimérico protetor, folhas formadas por meio desses processos infelizmente são suscetíveis a corrosão da camada metálica quando as folhas são colocadas em contato direto com as mãos e expostas a ambientes de alta temperatura e umidade relativa. Acredita-se que sais dissolvidos na transpiração humana penetrem no revestimento polimérico para 25 atingir a camada metálica. A camada metálica desses produtos também sofre corrosão quando exposta a ambientes úmidos caso existam descontinuidades no revestimento polimérico.

A corrosão da camada metálica resulta em uma série de efeitos

indesejáveis. Em primeiro lugar, a corrosão resulta em descoloração do metal. No caso de camada de alumínio, isso varia da perda de brilho metálico até a formação de áreas cinza ou brancas, até que a camada de alumínio torne-se completamente branca, correspondente ao grau de conversão de alumínio em óxido de alumínio hidratado ou hidróxido de alumínio. Além da má aparência, a corrosão causa aumento da emissão da folha, reduzindo o seu valor isolante. A corrosão do metal também compromete a resistência e a integridade da camada metálica, o que resulta em produto menos durável.

5 Seria desejável ter processo econômico com alto rendimento para a formação de folha permeável a vapor d'água metalizada com baixa emissão 10 durável na qual as etapas de processo de metalização e revestimento polimérico ocorrem em uma única passagem a vácuo e a folha metalizada resultante reteve a sua permeabilidade a vapor d'água e possui boa resistência à corrosão da camada metálica.

15 Em uma realização, a presente invenção refere-se a processo de formação de folhas compostas metalizadas permeáveis a vapor d'água que incluem a deposição por vapor de revestimento metálico sobre pelo menos uma superfície de folha permeável a vapor d'água porosa e subsequente exposição do revestimento metálico a campo de plasma que contém fonte de 20 oxigênio livre, por exemplo, na forma de gás oxigênio, ar, mistura de oxigênio e nitrogênio, mistura de oxigênio e pelo menos um gás nobre, óxidos de nitrogênio ou ozônio, por período de tempo suficiente para oxidar uma parte de superfície da camada metálica, de maneira a formar revestimento de óxido metálico sintético que protege o revestimento metálico subjacente contra 25 corrosão. Os revestimentos metálicos e de óxido metálico sintético são formados a vácuo e, desta forma, o óxido metálico sintético contém poucos hidratos metálicos, se houver, ao contrário de revestimentos de óxido metálico naturais formados sob condições ambiente. O revestimento metálico pode ser

formado utilizando métodos de deposição de vapor sob condições que revistam substancialmente a camada de folha sem reduzir significativamente a sua permeabilidade a vapor d'água. Como o revestimento de óxido metálico sintético é formado por meio da exposição do revestimento metálico a plasma

5 que contém oxigênio, em que o revestimento de óxido metálico é formado a partir da parte de superfície externa do revestimento metálico; ele cobre, portanto, somente o revestimento metálico, sem cobrir os poros da folha subjacente nem reduzir a permeabilidade a vapor d'água da folha composta resultante.

10 O processo de acordo com a presente invenção forma o revestimento de óxido metálico em milissegundos, o que, por outro lado, leva de vários minutos a diversos dias para formar-se quando revestimento metálico recém depositado é exposto a condições ambiente. Uma vantagem do processo de acordo com a presente invenção é que as condições de formação

15 do óxido podem ser controladas a vácuo, a fim de fornecer proteção ideal contra a corrosão do metal, e a folha metalizada pode ser adicionalmente revestida com revestimento protetor antes da exposição a qualquer condição ambiente, incluindo umidade.

As folhas compostas formadas por meio do processo de acordo

20 com a presente invenção incluem as estruturas a seguir: Folha/M/MO, Folha/M/MO/L2, Folha/L1/M/MO/L2 e Folha/L1/M/L2/M/MO/L3 etc., em que a Folha é camada de folha permeável a vapor d'água (também denominada no presente folha inicial). M é revestimento metálico de baixa emissão, L1, L2 e L3

25 são revestimentos orgânicos que compreendem polímero orgânico, oligômero orgânico ou suas combinações e MO é óxido metálico sintético do revestimento metálico. A abreviação "L1" é utilizada no presente para indicar revestimento orgânico intermediário opcional que pode ser depositado sobre superfície da camada de folha antes do depósito de revestimento metálico sobre ela.

Concluiu-se que o revestimento intermediário aumenta as propriedades de barreira térmica da folha composta em comparação com folhas compostas que não incluem revestimento intermediário.

As folhas compostas incluem preferencialmente revestimento 5 orgânico “externo” sobre o revestimento de óxido metálico MO, tal como L2 e L3 nas estruturas descritas acima. Em estruturas de folha composta que possuem mais de um revestimento metálico, revestimentos metálicos individuais podem ser formados a partir do mesmo metal ou de metais diferentes e podem possuir espessuras iguais ou diferentes. A folha composta 10 de acordo com a presente invenção inclui revestimento de óxido metálico MO na forma de óxido do revestimento metálico mais externo, tal como em estruturas compostas de Folha/M/MO/L2 e Folha/L1/M/MO/L2, mas a folha composta pode também incluir revestimentos de óxido dos revestimentos metálicos intermediários, tais como estruturas compostas de 15 Folha/L1/M/MO/L2/M/MO/L3. De forma similar, em estruturas que contêm mais de um revestimento orgânico, os revestimentos orgânicos individuais podem ter composição e/ou espessura idêntica ou diferente. Cada revestimento metálico pode ser adjacente a um ou mais revestimentos metálicos, em que o metal pode ser idêntico ou diferente. De forma similar, cada revestimento metálico 20 pode ser adjacente a um ou mais revestimentos orgânicos, em que os revestimentos orgânicos adjacentes podem ser idênticos ou diferentes. A camada de folha pode ser revestida sobre um dos lados, como nas estruturas descritas acima, ou sobre os dois lados, tal como em estruturas de L2/MO/M/Folha/M/MO/L2, L2/MO/M/L1/Folha/L1/M/MO/L2.

25 Em realização da presente invenção, um ou os dois lados da camada de folha permeável a vapor d’água compreendem superfície externa porosa, tal como superfície fibrosa ou filme poroso que é revestido com os revestimentos orgânicos, metálicos e de óxido metálico sintético. Os

revestimentos poliméricos e metálicos são depositados sobre a superfície porosa, de forma que somente as superfícies expostas ou “externas” das fibras ou filme sobre o(s) lado(s) revestido(s) sejam revestidas, sem cobertura dos seus poros. “Superfícies externas” incluem as superfícies internas das paredes 5 dos espaços intersticiais ou poros, tais como aqueles entre as fibras de folha de tecido poroso, bem como as superfícies de fibra que são expostas quando observadas a partir da superfície externa da camada de folha sobre o(s) lado(s) revestido(s), mas as superfícies de fibras na estrutura interna do tecido permanecem sem revestimento. Como o revestimento de óxido metálico que 10 cobre o revestimento metálico é formado por meio de oxidação do metal depositado, o óxido metálico adapta-se à morfologia da superfície de folha, deixando os espaços intersticiais ou poros da folha permeável a vapor d’água substancialmente descobertos. Por “substancialmente descoberto”, indica-se que pelo menos 35% dos espaços intersticiais ou poros são livres de 15 revestimento. Como resultado, a taxa de transmissão de vapor d’água da folha composta de acordo com a presente invenção não é afetada e é de pelo menos cerca de 80%, até pelo menos cerca de 85% e até pelo menos cerca de 90% da taxa de transmissão de vapor d’água da folha permeável a vapor d’água inicial medida antes do depósito dos revestimentos metálicos e poliméricos.

20 Taxa de Transmissão de Vapor d’Água (MVTR) é medida da permeabilidade a vapor d’água de material e foi medida de acordo com ASTM F1249, que é incorporado ao presente como referência, sob as condições de 23 °C e 85% de umidade relativa e é relatada em unidades de g/m²/24 h. Comparações entre a permeabilidade a vapor d’água de folha composta 25 revestida de acordo com a presente invenção e a permeabilidade a vapor d’água da folha inicial não revestida foram conduzidas conforme descrito no Pedido de Patente Norte-Americano nº 10/924.218.

As folhas compostas permeáveis a vapor d’água de acordo com a

presente invenção são resistentes à corrosão, pois concluiu-se que elas são substancialmente livres de sinais visíveis de corrosão após exposição a vapor a 90 °C (indicado no presente como “Teste de Vapor”, descrito no capítulo Métodos de Teste). Convenientemente, o revestimento de óxido metálico 5 sintético é revestido com revestimento superior repelente de líquidos ou hidrofóbico para proteger ainda mais contra a penetração de umidade no revestimento metálico. Amostras metalizadas de acordo com a presente invenção protegidas com revestimento de óxido metálico sintético e revestimento orgânico hidrofóbico ou repelente de água, quando manipuladas 10 diretamente com a mão úmida de transpiração e expostas em seguida a câmara ambiental sob temperatura de 90 °C e umidade relativa de 90% por cinco dias (indicado a seguir “Teste de Resistência à Corrosão”, descrito no capítulo Métodos de Teste) são substancialmente livres de qualquer sinal 15 visível de corrosão.

Camadas de folhas permeáveis a vapor d’água apropriadas são 15 folhas porosas, que incluem materiais tecidos, tais como folhas de fitas ou fibras tecidas, ou tecidos não tecidos, tais como folhas plexifilamentares fiadas por ignição, folhas não tecidas spunbond, folhas não tecidas spunbond-sopradas por fusão, folhas não tecidas spunbond-sopradas por fusão-spunbond, filmes permeáveis a vapor d’água porosos, tais como filmes microporosos, filmes microperfurados, papel e laminados que incluem material tecido ou não tecido ou forro de algodão e filme permeável a vapor d’água poroso. A camada de folha de partida pode compreender folha permeável a 20 vapor d’água que tenha sido revestida utilizando métodos de revestimento convencionais. Folhas atualmente utilizadas na indústria de construção 25 incluem, por exemplo, folhas de fitas tecidas que tenham sido revestidas com camada de filme polimérico e microperfuradas. A camada de folha pode ser formada a partir de uma série de composições poliméricas. Folhas utilizadas na

indústria de construção são tipicamente formadas, por exemplo, a partir de poliolefinas tais como polipropileno ou polietileno de alta densidade, poliésteres ou poliamidas.

Em uma realização, a folha permeável a vapor d'água é folha de poliolefina plexifilamentar fiada por ignição tal como polietileno de alta densidade fiado por ignição Tyvek®, disponível por meio da E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington DE). Materiais de fibrila-filme plexifilamentar fiados por ignição apropriados podem também ser fabricados com polipropileno. A folha permeável a vapor d'água pode ser laminado de folha plexifilamentar fiada por ignição com uma ou mais camadas adicionais, tal como laminado que compreende folha plexifilamentar fiada por ignição e folha spunbond fiada por fusão. Processos de fiação por ignição para a formação de camadas de teia de material de cordão de fibrila-filme plexifilamentar são descritos nas Patentes Norte-Americanas nº 3.081.519 (Blades et al), 3.169.899 (Steuber), 3.227.784 (Blades et al), 3.851.023 (Brethauer et al), cujos teores são incorporados ao presente como referência.

A folha permeável a vapor d'água para uso como folha inicial de acordo com a presente invenção pode ser produto de forro de teto ou revestimento doméstico disponível comercialmente, tal como os descritos no Pedido de Patente Norte-Americano nº 10/924.218.

Filmes microporosos são bem conhecidos na técnica, tais como os formados a partir de mistura de poliolefina (tal como polietileno) e as cargas particuladas finas, que é extrudada por fusão, moldada ou soprada na forma de filme fino e estirada, seja mono ou biaxialmente, para formar microporos com formato irregular que se estendem continuamente ao longo da espessura do filme. A Patente Norte-Americana nº 5.955.175 descreve filmes microporosos, que possuem tamanhos de poro nominais de cerca de 0,2 micrômetros. Filmes microporosos podem ser laminados entre camadas tecidas ou não tecidas

utilizando métodos conhecidos na técnica tais como lamação adesiva ou térmica.

Filmes microperfurados são formados por meio de moldagem ou sopro de polímero na forma de filme, seguido por perfuração mecânica do filme, conforme descrito de forma geral na Patente Européia nº EP 1.400.348 A2, o que indica que as microperfurações possuem tipicamente diâmetro da ordem de 0,1 mm a 1,0 mm.

A espessura dos revestimentos poliméricos e metálicos é preferencialmente controlada dentro de faixas que fornecem folha composta que possui emissão de não mais de cerca de 0,20, até não mais de cerca de 0,15 e até não mais de cerca de 0,10. A espessura e a composição do revestimento polimérico externo são selecionadas de tal forma que, além de não alterarem substancialmente a permeabilidade a vapor d'água da camada de folha, não aumentam significativamente a emissão do substrato metalizado. A composição do revestimento polimérico externo possui baixa absorção de infra-vermelho, a fim de minimizar a emissão da folha composta. O revestimento polimérico externo possui preferencialmente espessura de cerca de 0,05 µm a cerca de 2,5 µm, que corresponde a peso de cerca de 0,15 g/m² a 1,9 g/m². Ao utilizar-se revestimento intermediário, a espessura combinada dos revestimentos poliméricos intermediário e externo preferencialmente é de não mais de cerca de 2,5 µm, até não mais de cerca de 2,0 µm, até não mais de cerca de 1,5 µm de forma que os poros sobre a superfície da folha permeável a vapor d'água sejam substancialmente descobertos. Esses processos de revestimento são adicionalmente descritos na Patente Norte-Americana nº 2004-0028931-A1, depositada em dezenove de junho de 2003, integralmente incorporada ao presente como referência.

Composições apropriadas para o(s) revestimento(s) polimérico(s) incluem polímeros, oligômeros e compostos de poliacrilato e polímeros,

oligômeros e compostos de vinila, tais como os descritos na Patente Norte-Americana nº 6.083.628 e WO 98/18852, integralmente incorporadas ao presente como referência.

Água condensada sobre a superfície da folha composta metalizada permeável a vapor d'água de acordo com a presente invenção pode penetrar mais facilmente em revestimento polimérico hidrofílico, sobre o qual a água espalha-se e umedece imediatamente mediante contato, que revestimento hidrofóbico, sobre o qual a água não umedece mas permanece na folha de gotículas mediante contato, ou revestimento repelente líquido, sobre o qual líquidos que incluem água, óleo e álcool não umedecem.

Gotículas de água que se condensam sobre a superfície de revestimentos repelentes de líquidos ou hidrofóbicos possuem ângulo de contato grande, tipicamente pelo menos cem graus, e consequentemente área de contato limitada entre a água e a superfície, mesmo sob temperaturas elevadas, tais como 90 °C. Por outro lado, umidade que se condensa sobre revestimentos hidrofílicos possui maior área de contato e umedecimento suficiente para que seja mais propenso a penetrar através de revestimentos hidrofílicos, trazendo consigo sais dissolvidos que promovem a corrosão do revestimento metálico. Revestimentos repelentes ou hidrofóbicos fornecem, portanto, maior proteção do revestimento metálico contra a corrosão.

Metais apropriados para formar o(s) revestimento(s) metálico(s) das folhas compostas de acordo com a presente invenção incluem alumínio, estanho, zinco, silício, escândio, titânio, vanádio, cromo, manganês, cobalto, níquel, ítrio, zircônio, nióbio, molibdênio, índio e suas ligas. As ligas metálicas podem incluir outros metais, desde que a composição de liga forneça folha composta com baixa emissão. Cada revestimento metálico possui espessura de cerca de 15 nm a 200 nm ou cerca de 30 nm a 60 nm. Em uma realização, o revestimento metálico comprehende alumínio. O revestimento metálico é

depositado a vácuo por meio de evaporação resistiva, deposição de vapor de metal com feixe de elétrons ou aspersão. Caso o revestimento metálico seja fino demais, as propriedades de barreira térmica desejadas não serão atingidas. Caso o revestimento metálico seja espesso demais, ele pode rachar e flocular-se. Quando a folha composta de acordo com a presente invenção for utilizada na forma de forro de teto ou revestimento doméstico, o revestimento metálico reflete a radiação infravermelha e transmite pouca radiação infravermelha, fornecendo barreira térmica que reduz a perda de energia e mantém a construção mais fria no verão e mais quente no inverno. O revestimento de óxido metálico sintético é formado por meio de exposição do revestimento metálico a plasma que contém oxigênio imediatamente após a deposição de metal a vácuo. A espessura do revestimento de óxido metálico pode ser de menos de cerca de 10 nm, até menos de cerca de 5 nm.

As propriedades de barreira térmica de material podem ser caracterizadas pela sua emissão. Emissão é medida das propriedades de reflexão e absorção de calor de material e é medida de acordo com ASTM C1371-98 e ASTM C408-71 utilizando Medidor de Emissão Modelo AE D&S (fabricado pela Devices and Services Company, Dallas TX) com o lado metalizado das amostras de folha frontais para a fonte de radiação. A emissão é a razão entre a potência por unidade de área irradiada por superfície e a irradiada por corpo preto à mesma temperatura. Corpo preto possui, portanto, emissão de um e refletor perfeito possui emissão de zero. Quanto mais baixa a emissão, mais altas as propriedades de barreira térmica.

A Figura 1 é diagrama esquemático de aparelho 10 apropriado para revestimento por deposição de vapor de camada de folha com revestimentos metálicos e orgânicos a vácuo. Na descrição que se segue, o termo monômero é utilizado para designar monômeros, compostos, oligômeros e polímeros com baixo peso molecular vaporizáveis. Câmara a vácuo 12 é

conectada a bomba a vácuo 14, que evaca a câmara até a pressão desejada. Pressões apropriadas são de 2×10^{-4} a 2×10^{-5} Torr ($2,66 \times 10^{-5}$ a $2,66 \times 10^{-6}$ kPa). Folha permeável a vapor d'água porosa 20 é alimentada a partir de rolo de desenrolamento 18 sobre tambor giratório 16, que gira na direção exibida 5 pela seta "A", por meio do rolo de orientação 24. A velocidade de superfície de tambor 16 encontra-se geralmente na faixa de 1 a 1000 cm/segundo. A folha passa através de várias estações de deposição, após o quê é retirada da superfície do tambor giratório pelo rolo guia 26 e tomada pelo rolo de enrolamento 22 na forma de folha composta revestida. O tambor 16 pode ser 10 resfriado até temperatura específica para o monômero específico sendo utilizado para formar o revestimento polimérico e pode ser resfriado até cerca de -20 °C para facilitar a condensação do monômero. Após o desenrolamento do rolo 18, a camada de folha passa através de unidade de tratamento prévio de plasma opcional 36, em que a superfície da folha é exposta a plasma para 15 remover oxigênio adsorvido, umidade e qualquer substância com baixo peso molecular sobre a superfície da folha antes da formação do revestimento de monômero ou metal sobre ela. A energia de superfície do substrato é geralmente modificada para aumentar a umectação da superfície pelo(s) revestimento(s). A fonte de plasma pode ser RF de baixa freqüência, RF de 20 alta freqüência, DC ou AC. Métodos de tratamento prévio de plasma apropriados são descritos na Patente Norte-Americana nº 6.066.826, WO 99/58757 e WO 99/59185.

Revestimento orgânico intermediário é formado opcionalmente sobre a camada de folha antes do depósito do revestimento metálico. Em uma 25 realização, monômero, oligômero ou composto orgânico (também indicado no presente simplesmente como "monômero") é depositado sobre a camada de folha permeável a vapor d'água por evaporador de monômero 28, que recebe monômero líquido de reservatório 40 por meio de atomizador ultrassônico 42

no qual, com o auxílio de aquecedores (não exibidos), o monômero líquido é instantaneamente vaporizado, ou seja, vaporizado por ignição, de forma a minimizar a oportunidade de polimerização ou degradação térmica antes do depósito sobre a camada de folha. O monômero tem seus gases preferencialmente retirados antes da sua injeção na forma de vapor na câmara a vácuo, conforme descrito na Patente Norte-Americana nº 5.547.508, que é incorporada ao presente como referência. Os aspectos específicos do processo de deposição de monômero e evaporação por ignição são descritos em detalhes nas Patentes Norte-Americanas nº 4.842.893, 4.954.371 e 5.032.461, todas as quais são incorporadas ao presente como referência.

O monômero vaporizado por ignição condensa-se sobre a superfície da folha e forma revestimento de filme monomérico líquido. O revestimento monomérico é suficientemente fino para não cobrir substancialmente os poros da camada de folha, de forma que a folha composta possua permeabilidade a vapor d'água de pelo menos cerca de 80% da camada de folha inicial. O monômero líquido condensado é solidificado em questão de milissegundos após a condensação sobre a folha, utilizando meio de cura de radiação 30. Meio de cura de radiação apropriado inclui fontes de radiação ultravioleta e feixe de elétrons que curam o revestimento de filme monomérico causando polimerização ou retícula do revestimento condensado. Caso se utilize disparador de feixe de elétrons, a energia dos elétrons deverá ser suficiente para polimerizar o revestimento em toda a sua espessura conforme descrito na Patente Norte-Americana nº 6.083.628, que é incorporada ao presente como referência. A polimerização ou cura de revestimentos de monômero e oligômero também é descrita nas Patentes Norte-Americanas nº 4.842.893, 4.954.371 e 5.032.461. Alternativamente, oligômero ou polímero com baixo peso molecular pode solidificar-se simultaneamente com o resfriamento. Para oligômeros ou polímeros com baixo peso molecular que são

sólidos à temperatura ambiente, a cura pode não ser necessária conforme descrito na Patente Norte-Americana nº 6.270.841 que é incorporada ao presente como referência.

Após o depósito do revestimento orgânico intermediário opcional,
5 a folha revestida passa em seguida para o sistema de metalização 32, em que o revestimento metálico é depositado sobre o revestimento orgânico solidificado e curado por meio de evaporação resistiva, aspersão ou evaporação de feixes de elétrons. Ao utilizar-se sistema de evaporação de metal resistivo, o sistema de metalização recebe continuamente fonte de metal
10 de alimentação de fios 44.

Após a etapa de metalização, a folha metalizada passa para a unidade de pós-tratamento de plasma 50, na qual o revestimento metálico é exposto a plasma que contém oxigênio sob nível de energia suficiente e por período de tempo suficiente para que o oxigênio livre reaja com parte do
15 revestimento metálico para formar revestimento de óxido metálico sintético que cobre o revestimento metálico. O oxigênio livre pode apresentar-se na forma de gás oxigênio, ar, mistura de oxigênio e nitrogênio, mistura de gases que incluem gás oxigênio e um ou mais gases nobres, óxidos de nitrogênio ou ozônio.

A fonte de plasma é preferencialmente dirigida por RF
convenientemente equipada com magnetron, que é capaz de concentrar-se na espécie de plasma carregada sobre a superfície de folha metalizada dentro de pequeno espaço para máxima interação com a superfície do revestimento metálico. Quando a folha inicial permeável a vapor d'água for folha fibrosa, a
20 fonte de plasma é controlada de forma a cobrir os lados verticais das fibras à medida que a espessura dos revestimentos metalizados cai para zero na transição da superfície interna metalizada para a não metalizada da folha. Filmes, por outro lado, são contínuos e tendem a ser planos e macios e,

quando metalizados, o revestimento metálico e óxido protetor formados sobre o revestimento metálico adaptam-se à morfologia original da superfície de filme. É mais fácil, portanto, proteger filme metalizado com óxido de superfície que folha metalizada fibrosa que possui diversas descontinuidades em pontos de cruzamento das fibras. Convenientemente, a fonte de plasma possui nível de potência de cerca de 0,25 kW a cerca de 10 kW. Métodos de pós-tratamento de plasma apropriados são descritos na Patente Norte-Americana nº 6.066.826, WO 99/58757 e WO 99/59185.

A oxidação do revestimento metálico pode ser controlada por meio de variação do nível de potência da fonte de plasma e/ou variação da velocidade do tambor giratório 16, de forma a variar o tempo de exposição do revestimento metálico ao plasma.

Convenientemente, a superfície do revestimento metálico é exposta ao plasma que contém oxigênio por cerca de cinco millissegundos a cerca de 5000 milissegundos. O revestimento de óxido metálico resultante contém óxido ou mistura de óxido e outros compostos que componentes do plasma podem formar por meio de reação com o metal do revestimento metálico e possui espessura de menos de cerca de 10 nm, convenientemente menos de cerca de 5 nm. O revestimento de óxido metálico sintético inibe a corrosão e a formação de compostos hidratados indesejáveis quando a folha composta for exposta em seguida à umidade.

Após a formação do revestimento de óxido metálico, a folha metalizada passa em seguida para a estação de deposição de revestimento orgânico externo. O revestimento orgânico externo é depositado em processo similar ao descrito acima para o revestimento orgânico intermediário utilizando evaporador 128, reservatório de monômero 140, atomizador ultrassônico 142 e meios de cura por radiação 130. A composição do revestimento orgânico externo pode ser idêntica ou diferente do revestimento orgânico intermediário.

Alternativamente, dever-se-á compreender que, em vez de ser movida sobre tambor giratório, a folha inicial permeável a vapor d'água pode ser alimentada de rolo de desenrolamento para rolo de enrolamento, passando ao mesmo tempo seqüencialmente através das etapas de processo descritas acima ao longo de trajeto linear. A fim de depositar diversos revestimentos orgânicos e revestimentos metálicos, a folha permeável a vapor d'água pode ser movida para a frente e para trás entre rolo de desenrolamento e rolo de enrolamento (não ilustrado).

A espessura do revestimento é controlada pela velocidade de linha e fluxo de vapor do evaporador por ignição utilizado no processo de deposição de vapor. À medida que aumenta a espessura de revestimento, a energia do feixe de elétrons deve ser ajustada para que os elétrons penetrem através do revestimento e atinjam polimerização efetiva. Feixe de elétrons a 10 kV e 120 mA, por exemplo, pode polimerizar efetivamente revestimentos de acrilato com até 2 µm de espessura.

Caso se deseje mais de um revestimento metálico e/ou mais de dois revestimentos orgânicos, pode-se agregar estações de metalização e aparelhos de evaporação por ignição adicionais no interior da câmara a vácuo. Alternativamente, camada de folha pode ser revestida em primeira passagem no aparelho exibido na Figura 1, seguida por rebobinamento da folha revestida a vácuo e sua condução em segunda passagem através do aparelho. Alternativamente, aparelho separado pode ser utilizado para as etapas de metalização e revestimento orgânico. Os técnicos no assunto reconhecerão que, caso se deseje aplicar revestimentos sobre o lado contrário da camada de folha, segundo tambor giratório 16 pode ser adicionado no interior da câmara a vácuo 12, com unidades de tratamento prévio de plasma adicionais 36, evaporadores de monômero 28, 128, meios de cura por radiação 30, 130, sistema de metalização 32 e unidades pós-tratamento de plasma 50, que

podem ser operados independentemente conforme o desejado.

As folhas compostas metalizadas de acordo com a presente invenção são especialmente apropriadas para uso como camadas de barreira de construção em sistemas de teto e parede em construções. A superfície metalizada altamente refletora da folha composta fornece superfície de baixa emissão que melhora o desempenho do isolamento e aumenta a eficiência de energia de sistemas de parede e teto, de forma a reduzir os custos de combustível para o proprietário da construção. Benefícios adicionais incluem a minimização da condensação no interior das estruturas de parede e teto em climas frios e proteção da construção contra calor excessivo durante os meses de verão. Em uma realização da presente invenção, a folha composta permeável a vapor d'água é utilizada em sistema de parede ou teto e possui emissão de menos de cerca de 0,20, permeabilidade a vapor d'água de pelo menos cerca de $35 \text{ g/m}^2/24 \text{ h}$ e cabeça hidrostática de pelo menos cerca de 20 cm. A folha composta é preferencialmente instalada em sistema de parede ou teto, de tal forma que o lado metalizado seja adjacente a espaço de ar. Alternativamente, o lado oposto ao lado metalizado pode ser adjacente a espaço de ar. Acredita-se que a instalação da folha composta metalizada adjacente a espaço de ar maximize a eficácia da folha composta como barreira térmica ao permitir que ela transmita pouca energia irradiante ou reflita energia irradiante.

Além de funcionar como barreira térmica, as folhas compostas metalizadas de acordo com a presente invenção podem obstruir construção contra radiação de freqüências eletromagnéticas (EMF) quando instaladas na forma de revestimento doméstico e/ou forro de teto. A folha composta atenua os sinais de EMF que chegam e/ou saem de forma que não podem ser transmitidos dentro ou fora da construção. Embora possam ser utilizadas folhas de alumínio ou outras folhas metálicas, essas folhas não são permeáveis a

vapor d'água, o que as torna indesejáveis como revestimento de construções. Métodos de instalação de forro de teto e revestimentos domésticos padrão podem ser utilizados para atingir o benefício de proteção contra EMF. Para a proteção mais completa, a folha composta deverá ser instalada como
5 revestimento em todas as paredes e no teto.

MÉTODOS DE TESTE

Nos exemplos não limitadores que se seguem, os métodos de teste a seguir foram empregados para determinar várias características e propriedades relatadas. ASTM designa a Sociedade Norte-Americana de Teste
10 de Materiais. ISO designa a Organização Internacional de Padrões. TAPPI designa a Associação Técnica da Indústria de Polpa e de Papel.

Teste de vapor sujeita amostras de folhas metalizadas a vapor e determina visualmente o grau de corrosão ao longo do tempo. Amostra metalizada é colada com fita sobre um pedaço de vidro que cobre recipiente de
15 água sob temperatura de 90 °C, a amostra a cerca de 2,5 cm da superfície da água com o lado metalizado da amostra de frente para a água. A água condensa-se sobre a superfície metalizada da amostra, que é examinada visualmente até que apareçam sinais de descolorações cinza ou cinza escuro, quando a amostra é considerada mal sucedida.

20 Teste de resistência à corrosão submete amostras de folhas metalizadas a condições que promovem a corrosão, incluindo vapor e a presença de sais na forma de transpiração residual, e determina visualmente o grau de corrosão ao longo do tempo. Dez réplicas de uma amostra específica tocada diretamente com as mãos úmidas de transpiração e uma réplica não
25 tocada da amostra foram suspensas em câmara ambiental a 90 °C e umidade relativa de 90%. As amostras foram examinadas diariamente. Qualquer descoloração foi considerada falha.

Espessura de revestimentos poliméricos depositados por vapor foi

medida sobre filme macio que foi fixado às amostras e sofreu os tratamentos de revestimento e metalização exata das amostras por meio de interferometria e é relatada em micrômetros (μm).

5 Espessura de revestimentos metálicos foi medida sobre amostras criomicrotomadas utilizando microscopia de elétrons de transmissão e é relatada em nanômetros (nm).

10 Impedância AC foi medida por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica. A superfície metalizada de amostra metalizada é colocada em contato com solução aquosa de NaCl a 3% a 30 °C e alterações da impedância da superfície metalizada (atribuídas à corrosão) são medidas por meio de varrimentos de freqüências (0,01 Hz a 10 kHz).

EXEMPLOS

As abreviações definidas abaixo são utilizadas nos Exemplos que se seguem:

15 Composições de monômeros/oligômeros:

SR833S = diacrilato de triciclooctano dimetanol

SR9003 = diacrilato de neopentil glicol propoxilado

HDODA = diacrilato de hexanodiol

Zonyl® TM = metacrilato de telômero B fluoretado

20 SR833S, SR9003 e HDODA são disponíveis comercialmente por meio da Sartomer Company (Exton PA). Metacrilato de telômero B fluoretado ZONYL® TM é disponível por meio da E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington DE). As abreviações acima são utilizadas nos Exemplos para o revestimento de poliacrilato formado por meio de cura do monômero correspondente. Comparativamente, SR9003 é relativamente hidrofóbico em comparação com SR833S que é relativamente hidrofílico. Em comparação com SR9003 e SR833S, Zonyl® TM é altamente hidrofóbico e relativamente oleofóbico.

EXEMPLOS 1 A 4 E EXEMPLO COMPARATIVO 1

Este exemplo de acordo com a presente invenção ilustra a formação de revestimento protetor de óxido de alumínio em folha composta metalizada permeável a vapor d'água por meio de tratamento do revestimento de alumínio com plasma de oxigênio a vácuo e compara o desempenho com folha composta metalizada permeável a vapor d'água similar que possui revestimento de óxido de alumínio natural formado por meio de exposição do alumínio ao ar sob condições ambiente.

Amostras de Tyvek® 1560B (disponíveis por meio da E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware) que possuem peso base de 60 g/m² e amostras de filme de polietileno com ultra alta densidade (UHDPE) foram fixadas a tambor giratório de máquina de metalização de teia no interior de câmara a vácuo equipada com tratamento de plasma, bocal capaz de introduzir vapor de monômero acrílico e disparador de elétrons capaz de curar o monômero acrílico. A metade da circunferência do tambor giratório foi coberta pela amostra de Tyvek® e a outra metade pelo filme, cobrindo em cada caso toda a largura do tambor. A câmara a vácuo foi bombeada até menos de 5 x 10⁻⁴ Torr e as amostras foram expostas a tratamento prévio com plasma de oxigênio sob potência de 1 kW utilizando fonte de energia RF com freqüência definida em 340 kHz por tempo de permanência de 395 ms. Em seguida, As amostras foram metalizadas com alumínio com 99,89% de pureza até densidade ótica média de 2,9 conforme medido sobre as amostras de Tyvek®. A máquina foi ventilada em seguida para o ar em volta da máquina e as amostras foram expostas a condições atmosféricas ambiente para permitir a formação do óxido de alumínio natural (Exemplo Comparativo 1).

O experimento foi repetido, exceto pelo fato de que, imediatamente após a metalização e enquanto ainda a vácuo, as amostras foram expostas a plasma de oxigênio utilizando a mesma fonte de energia de

RF do Exemplo Comparativo 1 (freqüência definida em 340 kHz) por tempo de permanência de 395 ms (Exemplos 1 a 4). Utilizou-se oxigênio como o gás de plasma para o tratamento prévio e posterior. O nível de potência utilizado para o tratamento prévio de plasma de oxigênio foi de 1 kW em cada exemplo. O nível de potência utilizado para o pós-tratamento de plasma de oxigênio variou de 0,2 kW a 2 kW, conforme indicado na Tabela 1. O desempenho de teste de vapor das amostras foi determinado em até 24 horas após a produção e novamente pelo menos duas semanas após a produção. Os resultados são indicados na Tabela 1.

10

TABELA 1

Amostra	Nível de potência pós-tratamento de plasma (kW)	Tempo até a falha segundo o Teste de Vapor quando testado em até 24 horas após a produção (min)	Tempo até a falha segundo o Teste de Vapor quando testado em pelo menos duas semanas após a produção (min)
Exemplo Comparativo 1	N/A	5	10
Exemplo 1	0,20	5	15
Exemplo 2	0,25	5	20
Exemplo 3	1	10	21-35
Exemplo 4	2	10	20-35

Os dados do teste de vapor da Tabela 1 indicam que as amostras pós-tratadas com plasma de oxigênio a 1 kW ou mais apresentam desempenho muito melhor no teste de vapor que o Exemplo Comparativo 1, que foi metalizado mas não exposto a plasma de oxigênio após a metalização. Ao

realizar-se o teste de vapor em até 24 horas após a preparação das amostras, as amostras pós-tratadas com plasma de oxigênio a 1 kW ou mais apresentaram melhor desempenho que o Exemplo Comparativo 1 em duas vezes o tempo de exposição a vapor antes de falhar. Ao realizar-se o teste de vapor duas semanas após a preparação das amostras, amostras pós-tratadas com plasma apresentaram melhor desempenho que o Exemplo Comparativo 1 em duas a três vezes o tempo de exposição até vapor antes de falhar. Antes do teste de vapor, pelo menos duas semanas após a produção, as amostras pós-tratadas com plasma de oxigênio de acordo com a presente invenção e a amostra comparativa foram mantidas em prosseguimento para formar o óxido por meio de exposição a condições ambiente. O fato de que as amostras pós-tratadas apresentaram melhor desempenho quando testadas em até 24 horas, bem como pelo menos duas semanas após a produção, indica que revestimento de óxido de alumínio sintético protetor é formado pelo pós-tratamento com plasma de oxigênio. Antes deste experimento, esperava-se que os exemplos comparativos formassem óxido mais rapidamente que as amostras pós-tratadas com plasma, pois oxigênio necessitaria difundir-se através da barreira do revestimento de óxido de alumínio formado pelo plasma nas amostras pós-tratadas. Surpreendentemente, entretanto, o óxido de alumínio formado pelo plasma de oxigênio continua a crescer sob condições ambiente e forma revestimento mais protetor à corrosão por vapor que o óxido formado sobre as amostras comparativas durante o mesmo período de tempo sob condições ambiente.

A fim de compreender a eficácia do plasma de oxigênio na formação de óxido de alumínio sobre a superfície das amostras de Tyvek® metalizadas e filmes de UHDPE, Espectroscopia de Elétrons para Análise Química (ESCA) ou Espectroscopia de Fotoelétrons de Raio X (XPS) foi utilizada para caracterizar as superfícies do Exemplo Comparativo 1 e dos

Exemplos 2 e 3. As amostras foram analisadas pelo menos duas semanas após serem pós-tratadas com plasma e expostas à atmosfera ambiente. Este foi tempo suficiente formar o óxido natural sobre as amostras controle e pós-tratadas com plasma. Sobre os filmes de UHDPE, realizou-se ESCA resolvida em ângulo (AR-ESCA) em ângulos de saída de elétrons de fotoelétrons a trinta graus e noventa graus, que correspondem a profundidades de amostragem de 5 nm e 10 nm, respectivamente. As amostras de Tyvek® correspondentes foram analisadas em ângulo de saída de noventa graus somente a fim de evitar artefatos de sombreamento que seriam introduzidos por altos pontos da superfície de Tyvek® relativamente áspera sobre os espectros.

A Figura 2 compara os espectros de ESCA Al 2p de Tyvek® do Exemplo Comparativo 1 e dos Exemplos 2 e 3 de acordo com a presente invenção. Na sobreposição de espectros, observou-se que as superfícies de todas as três amostras consistem de óxido de alumínio e alumínio metálico. Como alumínio metálico e óxido de alumínio coexistem sobre a superfície conforme medido por meio de ESCA, a espessura do óxido de alumínio como único revestimento contínuo deve ser de menos de 10 nm. Em cada caso, a quantidade de óxido de alumínio é maior que alumínio metálico. Os picos de alumínio metálico e óxido de alumínio tiveram suas curvas adequadas e suas razões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ são exibidas na Tabela 2. O $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ é igual a 1,8 no Exemplo 2, que foi tratado com plasma de oxigênio em nível de potência de 0,25 kW. Isso é virtualmente idêntico à razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ do Exemplo Comparativo 1 (razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ de 1,9). Isso indica que aproximadamente a mesma quantidade de óxido natural foi formada no Exemplo Comparativo 1 e no Exemplo 2 pós-tratado com plasma, no qual o óxido foi formado como resultado do tratamento com plasma de oxigênio a vácuo e da subsequente exposição a condições ambiente. No Exemplo 3, entretanto, que foi pós-tratado a 1 kW, foi medido enriquecimento de superfície consideravelmente maior de óxido de alumínio,

com razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ de 3,2, o que indica que o seu revestimento de óxido é mais espesso que o do Exemplo Comparativo 1 ou Exemplo 2. É evidente que o nível de potência do plasma pode desempenhar papel significativo na formação de óxido, pois os Exemplos 2 e 3 foram expostos a plasma de

5 oxigênio por 395 ms.

As Figuras 3A e 3B comparam os espectros de Al 2p das amostras de filme do Exemplo Comparativo 1 e dos Exemplos 2 e 3 em ângulos de saída de fotoelétrons de trinta graus e noventa graus, ou seja, profundidades de amostragem de superfície de 5 nm e 10 nm,

10 respectivamente. Os espectros indicam que a superfície das amostras de filme de UHDPE, como a superfície de Tyvek® metalizado, consiste de alumínio e óxido de alumínio e que é enriquecida em óxido de alumínio. Na transição de profundidade de 5 nm para profundidade de 10 nm, a quantidade de óxido de alumínio é reduzida e a quantidade de alumínio metálico aumenta

15 proporcionalmente. A superfície do Exemplo 3 é consistentemente mais enriquecida com óxido de alumínio que o Exemplo Comparativo 1 e o Exemplo 2, que aparentemente são praticamente idênticos em termos de quantidade de óxido de alumínio formado. Como alumínio metálico é detectado em ângulo de saída de trinta graus em todos os casos, a espessura geral do óxido de

20 alumínio deve ser de menos de 5 nm em todos os casos.

Óxido de alumínio é formado sobre a superfície do revestimento de alumínio metálico como resultado da oxidação do metal pelo plasma de oxigênio a vácuo e da subsequente exposição da superfície metálica a oxigênio ambiente. Os Exemplos pós tratados com plasma e o Exemplo Comparativo 1 indicam que óxido de alumínio continua a formar-se durante a exposição da amostra à atmosfera. Como óxido de alumínio é barreira para oxigênio, poder-se-á considerar que o óxido de alumínio formado pelo plasma de oxigênio reduziria a velocidade da oxidação adicional resultante de exposição adicional

a oxigênio ambiente, ou a suspenderia. Caso este fosse o caso, amostras metalizadas tratadas por plasma de oxigênio não exibiriam melhoria no desempenho de teste de vapor após exposição a condições ambiente. Surpreendentemente, todas as amostras pós-tratadas com plasma exibiram 5 melhor desempenho ao teste de vapor que o Exemplo Comparativo 1.

A resistência à corrosão das amostras de filme de UHDPE a solução aquosa de cloreto de sódio a 3% a 30 °C foi medida utilizando teste de impedância de AC pelo menos duas semanas após a preparação das amostras (Tabela 2). Resistência à corrosão de 375 kOhms-cm² foi medida para o 10 Exemplo 3, que é melhoria de 64% sobre o Exemplo Comparativo 1, consistente com melhoria correspondente de duas a três vezes da durabilidade conforme medido pelo teste de vapor. As medições de impedância AC verificam que a estrutura de óxido geral formada pelo pós-tratamento com plasma de oxigênio e exposição a oxigênio ambiente fornece melhor proteção 15 que o óxido nativo formado somente por meio da exposição a condições ambientes e não é porosa.

TABELA 2

Amostra	ESCA: % Al₂O₃ sobre filme de UHDPE (razão Al₂O₃/Al)		Impedância de AC: filme de UHDPE	ESCA: % Al₂O₃ sobre Tyvek® (razão Al₂O₃/Al)
	profundidade de amostragem de 5 nm	profundidade de amostragem de 10 nm	Resistência à corrosão (kOhms-cm²)	Profundidade de amostragem de 10 nm
Exemplo Comparativo 1	72 (2,7)	68 (2,1)	228	66 (1,9)
Exemplo 2	71 (2,7)	67 (2,1)	N/A	63 (1,8)
Exemplo 3	75 (3,7)	72 (2,9)	375	74 (3,2)

EXEMPLOS 5 A 11 E EXEMPLO COMPARATIVO 2

Estes exemplos ilustram a formação de revestimento de óxido de alumínio sintético protetor em folha composta metalizada permeável a vapor d'água por meio de tratamento do revestimento de alumínio a vácuo com plasma de oxigênio ou oxigênio misturado com outros gases e compara o desempenho com folha similar que possui revestimento de óxido de alumínio natural formado por meio de exposição do alumínio a ar sob condições ambiente.

Amostras de Tyvek® 1560B e filmes de UHDPE foram preparadas conforme os Exemplos 1 a 4. As amostras foram pós-tratadas com plasmas com base em oxigênio e misturas de oxigênio com outros gases. No tratamento prévio com plasma e pós-tratamento para cada amostra, fonte de energia que possui corrente alternada com freqüência de 120 kHz e potência de 1 kW foi utilizada com tempo de permanência de 395 ms (a menos que especificado em contrário). No Exemplo 6, utilizou-se pós-tratamento com plasma de gás argônio antes do pós-tratamento com plasma de oxigênio. Os gases utilizados nos plasmas e o desempenho de teste de vapor são exibidos na Tabela 3 abaixo.

TABELA 3

Amostra	Gases utilizados no tratamento prévio e pós-tratamento de plasma	Tempo até a falha segundo teste de vapor quando testado em até 24 horas após a produção (min)	Tempo até a falha segundo teste de vapor quando testado pelo menos duas semanas após a produção (min)
Exemplo	Tratamento prévio:	1	2-3
Comparativo 2	O ₂ (sem pós-tratamento)		

Amostra	Gases utilizados no tratamento prévio e pós-tratamento de plasma	Tempo até a falha segundo teste de vapor quando testado em até 24 horas após a produção (min)	Tempo até a falha segundo teste de vapor quando testado pelo menos duas semanas após a produção (min)
Exemplo 5	O ₂	3-6	6-15
Exemplo 6	Tratamento prévio: O ₂ ; pós-tratamento 1: Ar (237 ms e 1 kW); pós-tratamento 2: O ₂	3	6-15
Exemplo 7	80% Ar, 20% O ₂	4	5-7
Exemplo 8	50% Ar, 50% O ₂	4	4-6
Exemplo 9	80% He, 20% O ₂	4	4-8
Exemplo 10	Ar comprimido (nominalmente 80% N ₂ , 20% O ₂)	4	4-7
Exemplo 11	Ar ambiente (nominalmente 80% N ₂ , 20% O ₂)	8	4-15

A Tabela 3 demonstra que amostras metalizadas pós-tratadas com plasmas que compreendem misturas de oxigênio com outros gases, como oxigênio-argônio, oxigênio-hélio e oxigênio-nitrogênio apresentaram melhor desempenho que o Exemplo Comparativo 2 em resistência à corrosão por meio de vapor.

EXEMPLOS 12 A 15 E EXEMPLOS COMPARATIVOS 3 A 12

Este exemplo demonstra a produção de folha composta

metalizada permeável a vapor d'água que possui revestimento repelente e folha composta similar que possui revestimento hidrofílico e compara a durabilidade das amostras após a exposição em câmara ambiental a 90 °C e 90% de umidade relativa segundo o Teste de Resistência à Corrosão.

5 Rolos de Tyvek® 1560B com 1000 m de comprimento por 1 m de largura foram metalizados e tratados com plasma como no Exemplo 1 em máquina equipada com rolos de enrolamento e desenrolamento. Uma amostra retangular com 25 cm de comprimento por 1 m de largura de filme de tereftalato de polietileno (PET) foi fixada sobre a superfície de cada rolo de
10 Tyvek®, de forma a receber exatamente o mesmo tratamento de Tyvek®. A amostra de PET foi utilizada para medir a espessura do revestimento superior por meio de interferometria. Tratamento prévio com plasma e pós-tratamento foram idênticos para cada amostra em freqüência de 40 kHz, tempo de exposição de 287 ms e nível de potência de 1 kW. As amostras metalizadas
15 foram revestidas em seguida com acrilato relativamente hidrofílico, SR9003 ou com formulação repelente de 80% de Zonyl® TM e 20% de HDODA por meio de deposição de vapor. Todas as etapas do processo foram conduzidas a vácuo em diversas passagens. Na primeira passagem, o substrato (Tyvek® 1560B) foi previamente tratado com plasma de O₂ e revestido com revestimento hidrofílico; na segunda fase, o substrato revestido foi novamente tratado previamente com plasma de O₂ e metalizado com alumínio; na terceira passagem, o substrato metalizado foi pós-tratado com plasma de O₂ e revestido com revestimento opcional L2 (a); na quarta passagem, o substrato metalizado foi revestido com revestimento L2 (b).

20

25 Dez amostras de Tyvek® metalizadas com cerca de 18 cm por 18 cm revestidas com SR9003 ou Zonyl® TM/HDODA (80/20) foram manipuladas pressionando-se dedos úmidos com transpiração sobre as suas superfícies metalizadas. Elas foram colocadas em seguida em câmara ambiental ajustada

a 90 °C e 90% de umidade relativa pelo menos duas semanas após a sua produção. As amostras foram avaliadas diariamente em seguida para determinar sinais visíveis de corrosão. Amostras de controle, que não foram manipuladas, também foram avaliadas lado a lado na mesma câmara, mas não exibiram nenhum sinal visível de corrosão. Tipicamente, os primeiros sinais de corrosão foram detectados na forma de pontos cinza escuros que eventualmente tornaram-se brancos e assumiram a forma de dedos. Quando os primeiros pontos cinza apareceram, amostras foram consideradas mal sucedidas. Detalhes da preparação de amostras e seu desempenho no Teste de Resistência à Corrosão são exibidos na Tabela 4.

TABELA 4

Amostra	Tratamento prévio com plasma de O ₂	L1 (0,4 µm de espessura)	Pós-tratamento com plasma de O ₂	L2 (a)	L2 (b) (espessura de L2 (a) + L2 (b), µm)	Teste de resistência à corrosão: aprovado ou rejeitado (dias até a falha)
Exemplo Comparativo 3	Sim	Não	Não	Sim (SR900 3)	SR9003 (0,67)	Falha após 1-2 dias
Exemplo Comparativo 4	Sim	Não	Não	Sim (SR900 3)	SR9003 (1,2)	Falha após dois dias
Exemplo Comparativo 5	Sim	Não	Sim	Não	SR9003 (0,56)	Falha após 1-2 dias
Exemplo Comparativo 6	Sim	Não	Sim	Não	SR9003 (0,96)	Falha após 1-2 dias
Exemplo Comparativo 7	Sim	Sim (SR9003)	Não	Sim (SR900 3)	SR9003 (1,2)	Falha após 3-4 dias

Amostra	Tratamento prévio com plasma de O ₂	L1 (0,4 µm de espessura)	Pós-tratamento com plasma de O ₂	L2 (a)	L2 (b) (espessura de L2 (a) + L2 (b), µm)	Teste de resistência à corrosão: aprovado ou rejeitado (dias até a falha)
Exemplo Comparativo 9: Tyvek® Reflexo 3460M/óxido de Al natural previamente existente	Não	Não	Não	Não	Verniz (1,5)	Aprovado em 7 a 17 dias (o teste terminou antes que a amostra falhasse)
Exemplo Comparativo 10 que contém óxido de Al natural previamente existente	Não	Não	Sim	Não	Zonyl® TM/HDOD A (80/20) (0,5)	Falha após 3-4 dias
Exemplo Comparativo 11	Sim	Não	Não	Sim (SR900 3)	Zonyl® TM/HDOD A (80/20) (0,5)	Falha após 3-4 dias
Exemplo 12	Sim	Não	Sim	Não	Zonyl® TM/HDOD A (80/20) (0,46)	Aprovado em 7-17 dias (o teste terminou antes da falha da amostra)

Amostra	Tratamento prévio com plasma de O ₂	L1 (0,4 µm de espessura)	Pós-tratamento com plasma de O ₂	L2 (a)	L2 (b) (espessura de L2 (a) + L2 (b), µm)	Teste de resistência à corrosão: aprovado ou rejeitado (dias até a falha)
Exemplo Comparativo 12	Sim	Sim (SR9003)	Não	Sim (SR9003)	Zonyl® TM/HDOD A (80/20) (0,5)	Falha após 3-4 dias
Exemplo 13	Sim	Sim (SR9003)	Sim	Não	Zonyl® TM/HDOD A (80/20) (0,5)	Aprovado 7-17 dias (o teste terminou antes da falha da amostra)
Exemplo 14	Sim	Sim (SR9003)	Sim	Não	Zonyl® TM/HDOD A (80/20) (0,55)	Aprovado em 17 dias (o teste terminou antes da falha da amostra)
Exemplo 15	Sim	Sim (SR833S)	Sim	Não	SR833S (0,45)	Aprovado em 17 dias (o teste terminou antes da falha da amostra)

Observou-se que folhas compostas que contêm SR9003 como revestimento intermediário (L1) com ou sem pós-tratamento de plasma de O₂ do alumínio e SR9003 como revestimento externo (L2(b)) apresentaram falha em até cinco dias e, portanto, não atenderam ao alvo de ausência de corrosão em cinco dias. Com revestimento intermediário de SR9003, aumento da

espessura do revestimento superior de SR9003 de 0,5 para 1,2 μm , mesmo com o tratamento com plasma de O₂ para formar o óxido, atingiu melhoria apenas marginal no desempenho do Teste de Resistência à Corrosão para algumas das amostras, de dois para quatro dias. Somente combinações de 5 pós-tratamento com plasma de O₂ e revestimentos externos de SR833S hidrofóbico ou repelente líquido/Zonyl® TM oleofóbico/HDODA (80/20) com cerca de 0,5 μm de espessura apresentaram desempenho tão bom quanto o nosso padrão Tyvek® Reflexo 3460M do Exemplo Comparativo 9, que possuía revestimento de óxido natural revestido com revestimento com 1,5 mm de 10 espessura de verniz.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE FORMAÇÃO DE FOLHA COMPOSTA METALIZADA PERMEÁVEL A VAPOR D'ÁGUA, que compreende:

- colocação de folha permeável a vapor d'água porosa em 5 câmara a vácuo e colocação de vácuo no interior da mencionada câmara a vácuo;
- depósito de revestimento metálico sobre pelo menos uma superfície de folha permeável a vapor d'água porosa de forma a cobrir substancialmente as superfícies externas da folha permeável a vapor d'água, 10 deixando ao mesmo tempo os seus poros substancialmente descobertos; e
 - oxidação da superfície do revestimento metálico com plasma que contém oxigênio no interior da mencionada câmara a vácuo para formar revestimento de óxido metálico sintético.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, que 15 compreende adicionalmente a formação de pelo menos um revestimento orgânico sobre o revestimento de óxido metálico sintético.

3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que a superfície do revestimento metálico é exposta ao plasma por cerca de 5 milissegundos a cerca de 5000 milissegundos.

20 4. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 3, em que a fonte de plasma possui voltagem alternada de freqüência e nível de potência suficiente para produzir o revestimento de óxido metálico sintético.

5. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 2, em que o revestimento orgânico é selecionado a partir de polímeros, oligômeros ou suas 25 combinações.

6. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, que compreende adicionalmente a formação de pelo menos um revestimento orgânico sobre a mencionada folha permeável a vapor d'água porosa antes do

depósito do mencionado revestimento metálico.

7. FOLHA COMPOSTA METALIZADA PERMEÁVEL A VAPOR D'ÁGUA, que compreende folha permeável a vapor d'água porosa que possui primeira e segunda superfícies externas e pelo menos um revestimento com múltiplas camadas que compreende:

- revestimento metálico que possui espessura de cerca de 15 nanômetros a 200 nanômetros depositado sobre a primeira superfície externa da folha permeável a vapor d'água porosa;

- revestimento de óxido metálico sintético que possui espessura de menos de cerca de 10 nm formado por meio de oxidação do revestimento metálico com plasma que contém oxigênio; e

- revestimento orgânico externo que possui espessura de cerca de 0,05 µm a cerca de 1 µm depositado sobre o revestimento de óxido metálico;

em que o revestimento com múltiplas camadas cobre substancialmente a superfície externa da folha permeável a vapor d'água porosa, deixando os seus poros substancialmente descobertos.

8. FOLHA COMPOSTA METALIZADA PERMEÁVEL A VAPOR D'ÁGUA, de acordo com a reivindicação 7, que possui emissão de menos de cerca de 0,20.

9. FOLHA COMPOSTA METALIZADA PERMEÁVEL A VAPOR D'ÁGUA, de acordo com a reivindicação 7, em que o metal é selecionado a partir do grupo que consiste de alumínio, estanho, zinco, silício, escândio, titânio, vanádio, cromo, manganês, cobalto, níquel, ítrio, zircônio, nióbio, molibdênio, índio e suas ligas.

10. FOLHA COMPOSTA METALIZADA PERMEÁVEL A VAPOR D'ÁGUA, de acordo com a reivindicação 7, em que o metal é alumínio e o revestimento de óxido metálico sintético compreende óxido de alumínio.

11. FOLHA COMPOSTA METALIZADA PERMEÁVEL A VAPOR D'ÁGUA, de acordo com a reivindicação 7, que compreende adicionalmente revestimento orgânico intermediário entre a mencionada folha permeável a vapor d'água porosa e o mencionado revestimento metálico.

5 12. FOLHA COMPOSTA METALIZADA PERMEÁVEL A VAPOR D'ÁGUA, de acordo com a reivindicação 7, em que o revestimento orgânico é selecionado a partir de polímeros, oligômeros e suas misturas.

13. FOLHA COMPOSTA METALIZADA PERMEÁVEL A VAPOR D'ÁGUA, de acordo com a reivindicação 12, que é repelente líquido.

10 14. FOLHA COMPOSTA METALIZADA PERMEÁVEL A VAPOR D'ÁGUA, de acordo com a reivindicação 12, que é resistente à corrosão.

15 15. FOLHA COMPOSTA METALIZADA PERMEÁVEL A VAPOR D'ÁGUA, de acordo com a reivindicação 7, em que o mencionado revestimento orgânico compreende poliacrilato reticulado ou vinila.

16. FOLHA COMPOSTA METALIZADA PERMEÁVEL A VAPOR D'ÁGUA, de acordo com a reivindicação 11, em que o mencionado revestimento orgânico intermediário compreende poliacrilato reticulado ou vinila.

20 17. FOLHA COMPOSTA METALIZADA PERMEÁVEL A VAPOR D'ÁGUA, de acordo com a reivindicação 7, em que a mencionada folha permeável a vapor d'água porosa é selecionada a partir do grupo que consiste de tecidos não tecidos, materiais tecidos, filmes microporosos, filmes microperfurados, papel e seus compostos.

25 18. CAMADA DE BARREIRA DE CONSTRUÇÃO, que compreende:

- folha permeável a vapor d'água porosa selecionada a partir do grupo que consiste de tecidos não tecidos, materiais tecidos, filmes

microporosos, filmes microperfurados e seus compostos, que possuem primeira e segunda superfícies externas e pelo menos um revestimento com múltiplas camadas que compreende:

- revestimento metálico que possui espessura de cerca de quinze nanômetros a duzentos nanômetros depositado sobre a primeira superfície externa da folha permeável a vapor d'água;
- revestimento de óxido metálico sintético que possui espessura de menos de cerca de 10 nm formado por meio de oxidação da camada metálica com plasma que contém oxigênio; e
- revestimento orgânico externo que possui espessura de cerca de 0,05 µm a cerca de 1 µm depositado sobre a camada metálica; em que o revestimento com múltiplas camadas cobre substancialmente a superfície externa da folha permeável a vapor d'água ao mesmo tempo em que deixa os poros substancialmente descobertos.

19. CAMADA DE BARREIRA DE CONSTRUÇÃO, de acordo com a reivindicação 18, em que o mencionado revestimento orgânico é repelente líquido.

20. CAMADA DE BARREIRA DE CONSTRUÇÃO, de acordo com a reivindicação 18, em que o mencionado revestimento de óxido metálico sintético compreende óxido de alumínio.

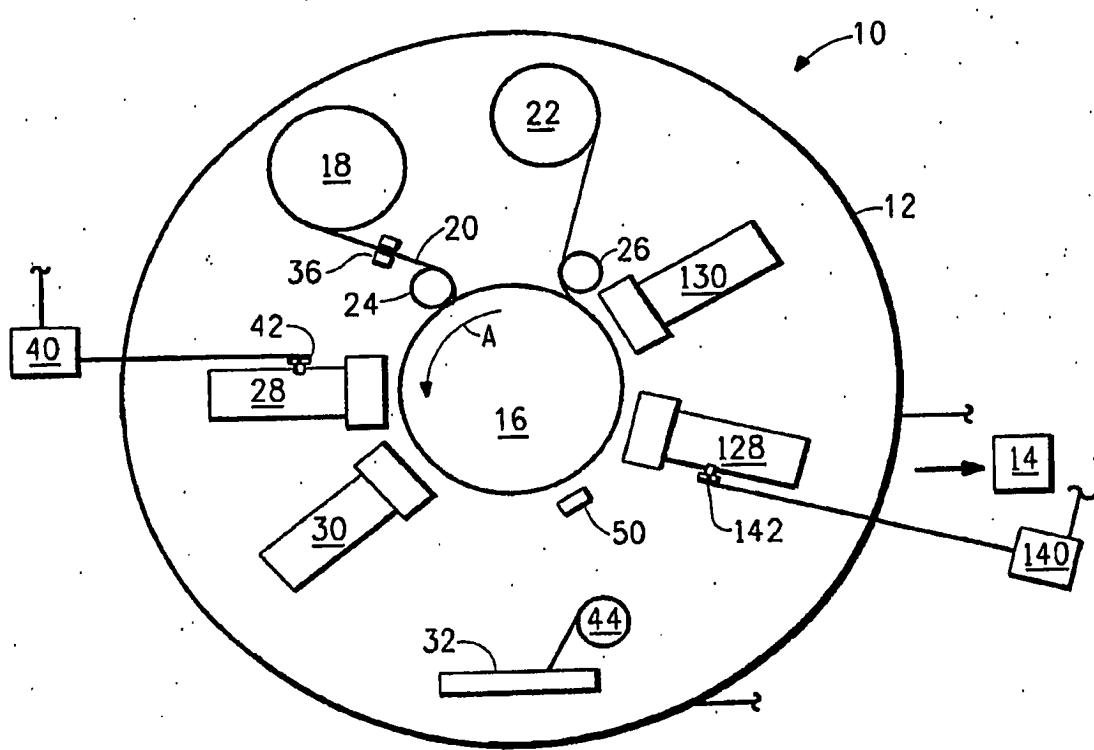


Fig. 1

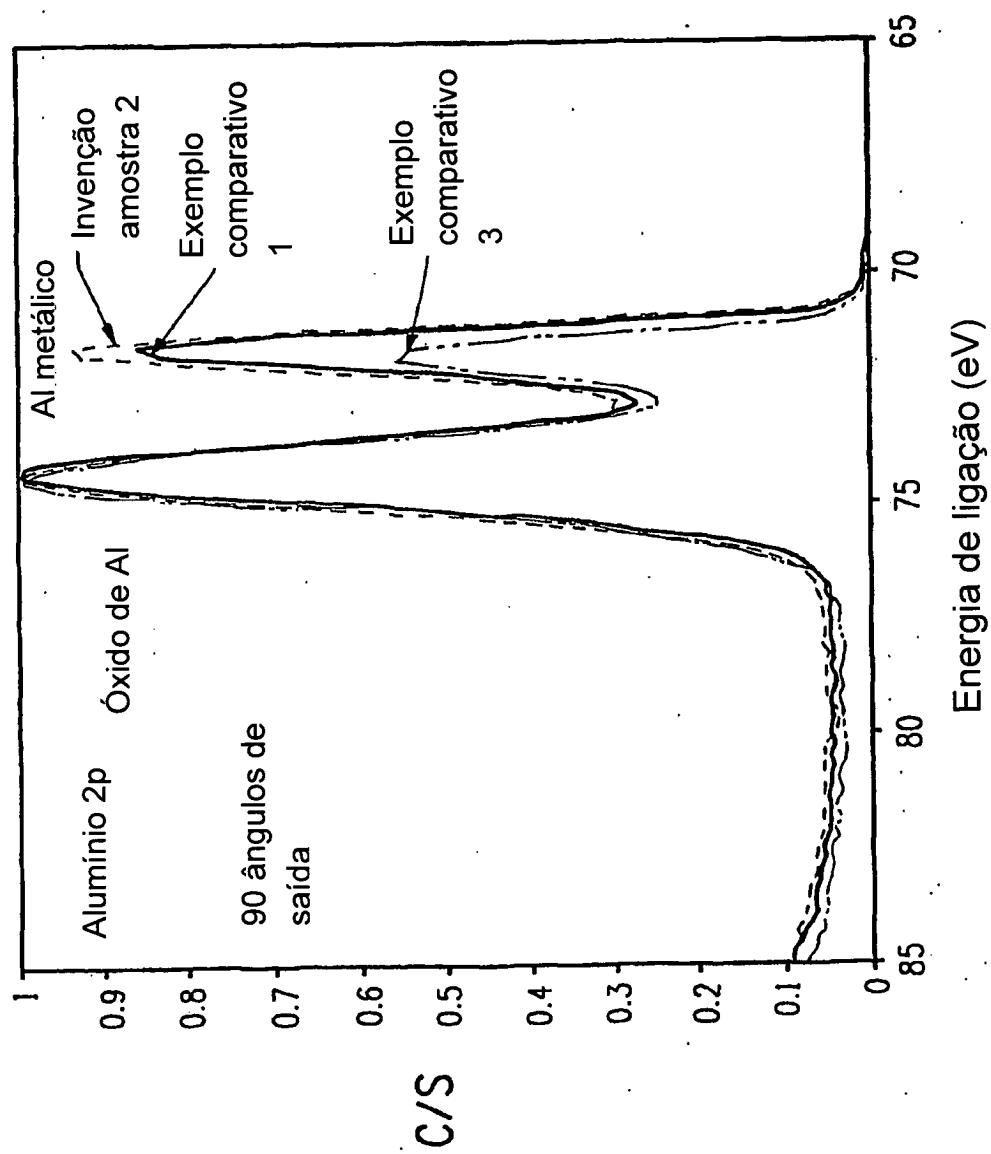


Fig. 2

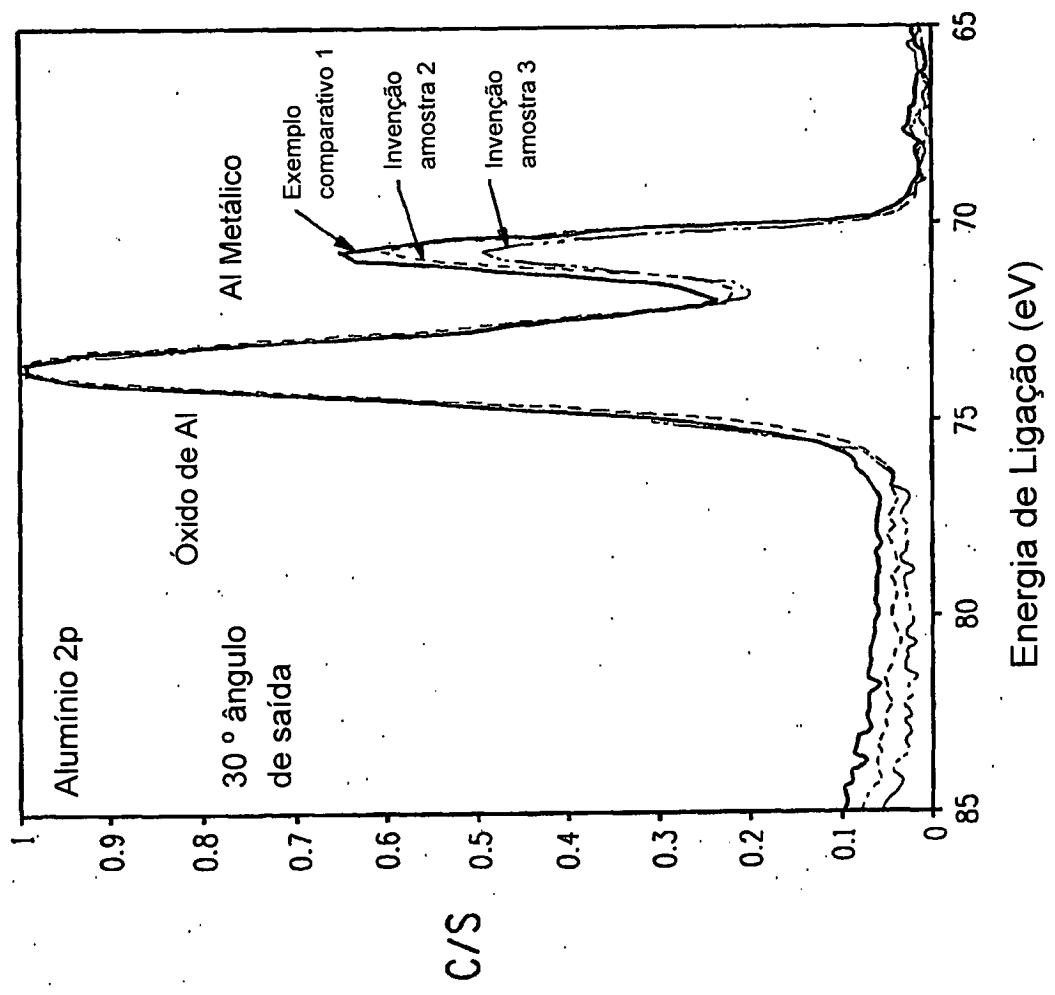


Fig. 3A

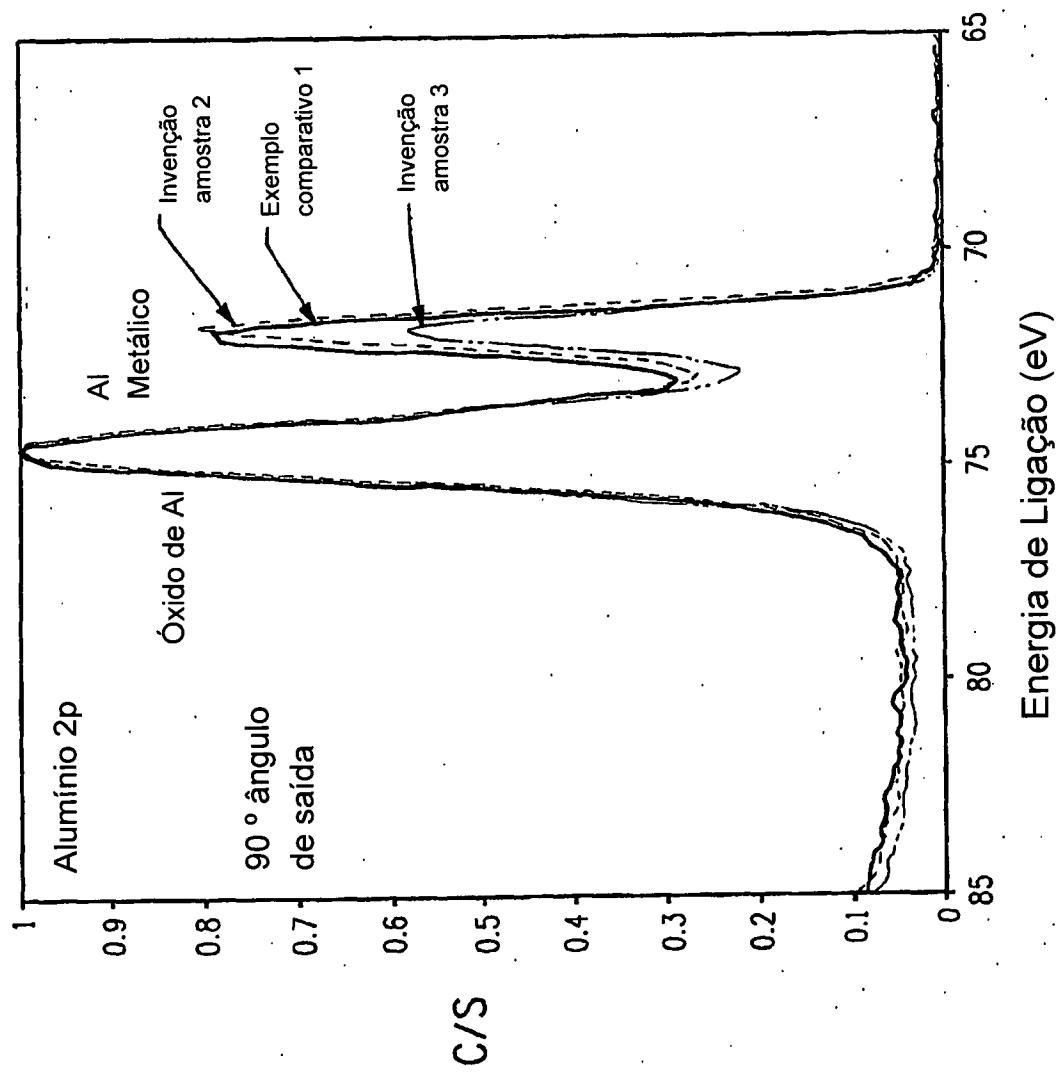


Fig. 3B

RESUMO**"PROCESSO DE FORMAÇÃO DE FOLHA COMPOSTA METALIZADA
PERMEÁVEL A VAPOR D'ÁGUA, FOLHA COMPOSTA METALIZADA
PERMEÁVEL A VAPOR D'ÁGUA E CAMADA DE BARREIRA DE
CONSTRUÇÃO"**

5

Processo de formação de folha composta metálica permeável a vapor d'água com baixa emissão por meio do revestimento de folha permeável a vapor d'água com pelo menos um metal e exposição do metal recém depositado a plasma oxidante, de maneira a formar óxido metálico sintético 10 protetor sobre o metal. O material de folha composta é apropriado para uso como camada de barreira de construção tal como forro de teto e revestimento de casas.