



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

(11) BR 112015030934-8 B1



(22) Data do Depósito: 06/06/2014

(45) Data de Concessão: 21/12/2021

(54) Título: ISOLAMENTO DE CONSTRUÇÃO

(51) Int.Cl.: E04C 2/284; E04B 1/74.

(30) Prioridade Unionista: 12/06/2013 US 61/834,038.

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

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

(86) Pedido PCT: PCT IB2014062034 de 06/06/2014

(87) Publicação PCT: WO 2014/199279 de 18/12/2014

(85) Data do Início da Fase Nacional: 10/12/2015

(57) Resumo: ISOLAMENTO DE CONSTRUÇÃO Fornece-se uma estrutura da construção contendo um envelope de construção que define um interior. A estrutura da construção inclui um isolamento de construção posicionado adjacente a uma superfície do envelope de construção, do interior ou uma combinação destes. O isolamento de construção inclui um material polimérico poroso que é formado a partir de uma composição termoplástica contendo uma fase contínua que inclui um polímero matricial. Um aditivo de microinclusão e aditivo de nanoinclusão também podem ser dispersos dentro da fase contínua na forma de domínios discretos, em que uma rede porosa é definida no material que inclui uma pluralidade de nanoporos tendo uma dimensão transversal média de cerca de 800 nanômetros ou menos.

## “ISOLAMENTO DE CONSTRUÇÃO”

### Pedidos Relacionados

**[01]** O presente pedido reivindica prioridade para o pedido provisório U.S. Nº de série 61/834.038, depositado em 12 de junho de 2013, o qual é incorporado neste documento por referência em sua totalidade.

### Fundamentos da Invenção

**[02]** O isolamento é empregado em estruturas da construção para uma grande variedade de objetivos, como proteção contra a transferência de calor, umidade, ruído, vibração, etc. Um tipo de Isolamento de construção, por exemplo, é um revestimento residencial impermeável à água usado na construção de conjuntos modulados de parede e telhado. Além de evitar a entrada de água para dentro da construção, estes revestimentos residenciais também são tipicamente respiráveis, na medida em que são permeáveis aos gases e podem permitir que o vapor de água escape do isolamento, ao invés de ficar preso em uma superfície de construção. Infelizmente, um dos problemas comuns associados a diversos tipos convencionais de Isolamento de construção, como revestimentos residenciais, é que eles não são geralmente multifuncionais. Por exemplo, um material convencional para revestimento residencial é um material de poliolefina flash spun, disponibilizado comercialmente pela DuPont, sob a marca Tyvek®. Embora forneça boas propriedades de barreira, os revestimentos residenciais Tyvek® não fornecem, geralmente, uma boa barreira térmica. Para este fim, as espumas poliméricas são frequentemente utilizadas para isolamento térmico. Entretanto, esses materiais não funcionam necessariamente bem como barreiras contra água respiráveis. Além disso, os agentes de expansão gasosos usados para formar as espumas podem escapar para fora do isolamento com o tempo, o que causa uma preocupação ambiental.

**[03]** Desta forma, existe atualmente uma necessidade de um material de isolamento melhorado para uso em estruturas de construção.

### Resumo da Invenção

**[04]** De acordo com uma modalidade da presente invenção, o isolamento de construção para uso em uma estrutura de construção residencial ou comercial é divulgado. O isolamento de construção inclui um material polimérico poroso que é formado a partir de uma composição termoplástica contendo uma fase contínua que inclui um polímero de matriz. O material polimérico exibe uma taxa de transmissão de vapor de água de cerca de 300 g/m<sup>2</sup>-24 horas ou mais, condutividade térmica de cerca 0,40 watts por metro-kelvin, e/ou valor de carga hidrostática de cerca de 50 centímetros ou mais.

**[05]** De acordo com uma modalidade da presente invenção, o isolamento de construção para uso em uma estrutura de construção residencial ou comercial é divulgado. O isolamento de construção inclui um material polimérico poroso que é formado a partir de uma composição termoplástica contendo uma fase contínua que inclui um polímero matricial. Um aditivo de microinclusão e aditivo de nanoinclusão também são dispersos dentro da fase contínua na forma de domínios discretos, em que uma rede porosa é definida no material que inclui uma pluralidade de nanoporos tendo uma dimensão transversal média de cerca de 800 nanômetros ou menos.

**[06]** De acordo com outra modalidade ainda, uma estrutura de construção é divulgada, compreendendo um envelope de construção que define um interior. A estrutura de construção compreende ainda um Isolamento de construção, tal como descrito neste documento, que é posicionado adjacente a uma superfície do envelope de construção, do interior ou de uma combinação destes. Por exemplo, em uma modalidade, o isolamento de construção pode ser posicionado adjacente a uma superfície do envelope de construção, tal como adjacente a uma parede externa, telhado, ou uma combinação destes. Caso seja desejado, o isolamento pode ser também posicionado adjacente a uma cobertura externa (por exemplo, tapume). O isolamento de construção pode também ser posicionado adjacente a uma superfície do interior, tal como adjacente a uma parede interna, piso, teto, porta, ou uma combinação destes.

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

### **Breve Descrição das Figuras**

[08] 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:

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

[10] A Fig. 2 é uma dimensão em corte transversal do painel de construção da Fig. 1 ao longo de uma linha 2-2;

[11] A Fig. 3 é uma vista em perspectiva de uma modalidade de uma estrutura de construção na qual o isolamento de construção da presente invenção é posicionado adjacente a uma parede externa;

[12] A Fig. 4 é uma vista em perspectiva de uma modalidade de uma estrutura de construção na qual o isolamento de construção da presente invenção é posicionado adjacente a uma parede interna;

[13] As Figs. 5-6 são microfotografias SEM da película não estirada do Exemplo 7 (a película foi cortada paralelamente à orientação do sentido da máquina);

[14] As Figs. 7-8 são microfotografias SEM da película estirada do Exemplo 7 (a película foi cortada paralelamente à orientação do sentido da máquina);

[15] As Figs. 9-10 são microfotografias SEM da película não estirada do Exemplo 8, onde a película foi cortada perpendicular ao sentido da máquina na Fig. 9 e paralelamente ao sentido da máquina na Fig. 10;

[16] As Figs. 11-12 são microfotografias SEM da película estirada do Exemplo 8 (a película foi cortada paralelamente à orientação do sentido da máquina);

**[17]** A Fig. 13 é uma fotomicrografia SEM (1.000X) da fibra do Exemplo 9 (polipropileno, ácido poliláctico e poliepóxido) após a fratura por congelamento em nitrogênio líquido;

**[18]** A Fig. 14 é uma fotomicrografia SEM (5.000X) da fibra do Exemplo 9 (polipropileno, ácido poliláctico e poliepóxido) após a fratura por congelamento em nitrogênio líquido; e

**[19]** A Fig. 15 é uma fotomicrografia SEM (10.000X) da superfície de fibra do Exemplo 9 (polipropileno, ácido poliláctico e poliepóxido).

**[20]** 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**

**[21]** 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.

**[22]** De uma maneira geral, a presente invenção é dirigida a um isolamento de construção que contém um material polimérico poroso (por exemplo, película, material fibroso, etc.). Como usado neste documento, o termo "isolamento de construção" se refere amplamente a qualquer objeto em uma construção que seja usado como isolamento para qualquer finalidade, como para isolamento térmico, isolamento acústico, isolamento de impacto (por exemplo, contra vibrações), isolamento corta-fogo, isolamento contra umidade, etc., assim como combinações destes. O

isolamento de construção pode ser posicionado em uma estrutura de construção residencial ou comercial de forma que seja adjacente a uma superfície do envelope de construção, que é o separador físico entre os ambientes interior e exterior de uma construção e pode incluir, por exemplo, a fundação, telhado, paredes externas, portas externas, janelas, claraboias, etc. O isolamento de construção pode também ser posicionado adjacente a uma superfície interna da construção, tal como uma parede interna, piso interno, porta interna, pavimentação, forro, etc.

**[23]** Independente da natureza particular do local onde o isolamento de construção é empregado, o material polimérico poroso da presente invenção pode servir a múltiplas funções de isolamento dentro da construção e, em alguns casos, pode ainda eliminar a necessidade para certos tipos de materiais convencionais. Por exemplo, o material polimérico é poroso e define uma rede porosa que, por exemplo, pode constituir a partir de cerca de 15% a cerca de 80% por cm<sup>3</sup>, em algumas modalidades, a partir de cerca de 20% a cerca de 70% e, em algumas modalidades, a partir de cerca de 30% a cerca de 60% por centímetro cúbico do material. A presença deste volume de poro elevado pode permitir que o material polimérico seja, em geral, permeável a vapores de água, dessa maneira, permitindo que tais vapores escapem da superfície da construção durante o uso e limitando a probabilidade de danos devido a água com o tempo. A permeabilidade do material a vapor de água pode ser caracterizada por sua taxa de transmissão de vapor de água relativamente alta (“WVTR”), que é a taxa em que o vapor de água penetra através do material, tal como medido em unidades de gramas por metro quadrado por 24 horas (g/m<sup>2</sup>/24 h). Por exemplo, o material polimérico pode exibir uma WVTR de cerca de 300 g/m<sup>2</sup>-24 horas ou mais, em algumas modalidades 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, tal como determinado em conformidade com ASTM E96/96M-12, Procedimento B ou

Procedimento de Teste INDA IST-70.4 (01). Além de permitir a passagem de vapores, o volume de poro relativamente elevado do material pode também diminuir significativamente a densidade do material, o que pode permitir o uso de materiais mais leves, mais flexíveis, que ainda conseguem boas propriedades de isolamento. Por exemplo, a composição pode ter uma densidade relativamente baixa, tal como de cerca de 1,2 gramas por centímetro cúbico ("g/cm<sup>3</sup>") ou menos, em algumas modalidades, 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 0,5 g/cm<sup>3</sup>. Devido à sua baixa densidade, materiais mais leves podem ser formados os quais podem ainda alcançar boa resistência térmica.

[24] Apesar de ser altamente porosa e geralmente permeável ao vapor d'água, os presentes inventores descobriram, no entanto, que a rede porosa pode ser considerada uma rede "de célula fechada", tal que não está definido um caminho tortuoso entre uma parte substancial dos poros. Tal estrutura pode ajudar a restringir o fluxo de fluidos através do material e pode ser geralmente impermeável a fluidos (por exemplo, água líquida), permitindo assim que o material isole uma superfície de penetração de água. Com relação a isto, o material polimérico pode ter um valor relativamente alto de carga hidrostática de cerca de 50 centímetros ("cm") ou mais, em algumas modalidades cerca de 100 cm ou mais, em algumas modalidades cerca de 150 cm ou mais, e em algumas modalidades, a partir de cerca de 200 cm a cerca de 1000 cm, como determinado em conformidade com ATTCC 127-2008.

[25] Uma porção substancial de poros no material polimérico também pode ser de um tamanho em "nanoescala" ("nanoporos"), tal como aqueles tendo uma dimensão transversal média de cerca de 800 nanômetros ou menos, em algumas modalidades, a partir de cerca de 1 a cerca de 500 nanômetros, em algumas modalidades, a partir de cerca de 5 a cerca de 450 nanômetros, em algumas modalidades, a partir de cerca de 5 a cerca de 400

nanômetros, e em algumas modalidades, a partir de cerca de 10 a cerca de 100 nanômetros. O termo "dimensão transversal" refere-se geralmente a uma dimensão características (por exemplo, largura ou diâmetro) de um poro, que é substancialmente ortogonal a seu eixo principal (por exemplo, comprimento) e também normalmente ortogonal ao sentido da tensão aplicada durante a estiragem. Tais nanoporos podem, por exemplo, constituir cerca de 15% em volume ou mais, em algumas modalidades cerca de 20% em volume ou mais, em algumas modalidades cerca de 30% em volume a cerca de 100% em volume, e em algumas modalidades, de cerca de 40% em volume a cerca de 90% em volume de poro total no material polimérico. A presença desse alto grau de nanoporos pode diminuir substancialmente a condutividade térmica, uma vez que menos moléculas de células estão disponíveis dentro de cada poro para colidir e transferir calor. Assim, o material polimérico também pode servir como isolamento térmico para ajudar a limitar o grau de transferência de calor através da estrutura da construção.

**[26]** Para este fim, o material polimérico pode exibir uma condutividade térmica relativamente baixa, tal como cerca de 0,40 watts por metro-kelvin ("W/m-K") ou menos, em algumas modalidades, cerca de 0,20 W/m-K ou menos, em algumas modalidades, cerca de 0,15 W/m-K ou menos, em algumas modalidades, de cerca de 0,01 a cerca de 0,12 W/m-K, e em algumas modalidades, a partir de cerca de 0,02 a cerca de 0,10 W/m-K. Notavelmente, o material é capaz de atingir tais valores de condutividade térmica baixos em espessuras relativamente baixas, o que pode permitir que o material possua um maior grau de flexibilidade e conformabilidade, assim como reduzir o espaço que ele ocupa em uma construção. Por esta razão, o material polimérico pode também apresentar "admitância térmica" relativamente baixa, a qual é igual à condutividade térmica do material dividida por sua espessura e provida em unidade de watts por metro-kelvin quadrado ("W/m<sup>2</sup>K"). Por exemplo, o material pode apresentar uma admissão térmica de cerca de 1000 W/m<sup>2</sup>K ou menos, em algumas formas de

realização de cerca de 10 a cerca de 800 W/m<sup>2</sup>K, em algumas formas de realização de cerca de 20 a cerca de 500 W/m<sup>2</sup>K, e em algumas formas de realização, de cerca de 40 a cerca de 200 W/m<sup>2</sup>K. A espessura atual do material polimérico pode depender de sua forma particular, mas geralmente 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.

**[27]** Ao contrário das técnicas convencionais para formar materiais se isolamento de construção, os presente inventores descobriram que o material poroso da presente invenção pode ser formado sem o uso de agentes de expansão gasosos. Isto é devido em parte à natureza única dos componentes do material, bem como à matéria em que o material é formado. Mais especificamente, o material poroso pode ser formado a partir de uma composição termoplástica contendo uma fase contínua que inclui um polímero matricial, aditivo de microinclusão e aditivo de nanoinclusão. Os aditivos podem ser selecionados para que eles tenham um módulo elástico diferente do polímero de matriz. Desta forma, os aditivos de microinclusão e nanoinclusão podem ser tornar dispersos dentro da fase contínua como domínios de fase em microescala e nanoescala discretos, respectivamente. Os presente inventores descobriram que os domínios de fase em microescala e nanoescala são capazes de interagir de uma forma única quando submetidos a uma força de deformação e de alongamento (por exemplo, estiragem) para criar uma rede de poros, uma parte substancial que tem um tamanho em nanoescala. Ou seja, acredita-se que a força de alongamento possa iniciar as zonas de cisalhamento localizado intensivo e/ou zonas de intensidade de tensão (por exemplo, tensões normais) perto dos domínios de fase discretos em microescala, como resultado de concentrações de tensão que surgem da incompatibilidade dos materiais.

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

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

I. Composto termoplástico

A. Matriz polimérica

**[29]** Como indicado acima, a composição termoplástica pode conter uma fase contínua que contém um ou mais polímeros de matriz, que normalmente constituem de 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 dos polímero(s) da matriz usados para formar a fase contínua não é essencial e qualquer polímero adequado pode ser usado, tal como poliésteres, poliolefinas, polímeros de estireno, poliamidas, etc. Em certas formas de realização, 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, poliésteramidas, ácido polilático (PLA) e seus copolímeros, ácido poliglicólico, carbonatos de polialquileno (por exemplo, carbonato de polietileno), copolímeros de poli-3-hidroxibutirato (PHB), poli-3-hidroxivalerato (PHV), poli-3-hidroxibutirato-co-4-hidroxibutirato, poli-3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato (PHBV), poli-3-

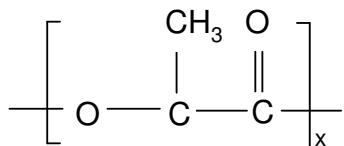
hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato, poli-3-hidroxibutirato-co-3-hidroxioctanoato, poli-3-hidroxibutirato-co-3-hidroxidecanoato, poli-3-hidroxibutirato-co-3-hidroxiocitadecanoato, e polímeros alifáticos à base de succinato (por exemplo, succinato de polibutileno, succinato adipato de polibutileno, 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.

**[30]** 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 (" $T_g$ ") pode ser de aproximadamente 0 °C ou mais, em algumas formas de realização aproximadamente 5 °C a 100°C, em algumas formas de realização, de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 80°C, e em algumas formas de realização, de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 75°C. O poliéster também pode ter uma temperatura de fusão de cerca de 140°C até cerca de 300°C, em algumas formas de realização, de cerca de 150°C até cerca de 250°C, e, em algumas formas de realização, de cerca de 160°C até cerca de 220°C. A temperatura de fusão pode ser determinada por meio de calorimetria exploratória diferencial (differential scanning calorimetry-DSC, de acordo com a norma ASTM D-3417. A temperatura de transição vítreia pode ser determinada pela análise mecânica dinâmica em conformidade com a ASTM E1640-09.

**[31]** 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 cíclicos desses ácidos lácticos e/ou lactídeos também podem ser empregados. Qualquer método de polimerização conhecido, tal como a policondensação ou polimerização por abertura de anel, pode ser usado para polimerizar o ácido láctico. Uma pequena quantidade de um agente de extensão de cadeia (por exemplo, um composto di-isocianato, um composto epóxi ou anidrido ácido) também pode ser empregada. O ácido polilático pode ser um homopolímero ou um copolímero, tal como um que contenha unidades monoméricas derivadas do ácido L-láctico e unidades monoméricas derivadas do ácido D-láctico. Embora não seja necessária, a taxa do conteúdo de uma das unidades monoméricas derivadas do ácido L-láctico e da unidade monomérica derivada do ácido D-láctico 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-láctico e da unidade monomérica derivada do ácido D-láctico, podem ser misturados em qualquer porcentagem aleatória. Claro, o ácido polilático pode ser misturado com outros tipos de polímeros (por exemplo, poliolefinas, poliésteres, etc.).

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



**[33]** Em exemplo específico de um polímero de ácido polilático adequado que pode ser usado na presente invenção está comercialmente disponível pela Biomer, Inc. de Krailling, Alemanha) sob o nome BIOMER™ L9000. Outros polímeros de ácido polilático adequados estão comercialmente disponíveis pela Natureworks LLC de Minnetonka, Minnesota (NATUREWORKS®) ou Mitsui Chemical (LACEA™). Ainda outros ácidos

poliláticos adequados podem estar descritos em Patente U.S. Nos. 4.797.468; 5.470.944; 5.770.682; 5.821.327; 5.880.254; e 6.326.458.

**[34]** 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.

**[35]** 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.

**[36]** 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

[37] Como indicado acima, em certas modalidades da presente invenção, os aditivos de microinclusão e/ou de nanoinclusão podem ser dispersos dentro da fase contínua da composição termoplástica. Como usado neste documento, o termo "aditivo de microinclusão" refere-se geralmente a qualquer material amorfó, cristalino ou semicristalino que seja capaz de ser disperso dentro da matriz do polímero na forma de domínios discretos de um tamanho em microescala. Por exemplo, antes da estiragem, 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 substancialmente ortogonal ao sentido da tensão aplicada durante a

estiragem. Embora formados normalmente a partir do aditivo de microinclusão, deve ser entendido que os domínios em microescala também podem ser formados a partir de uma combinação dos aditivos de microinclusão e nanoinclusão e/ou outros componentes da composição.

**[38]** O aditivo de microinclusão é geralmente polimérico por natureza e possui um peso molecular relativamente alto para ajudar a melhorar a resistência à fusão e estabilidade da composição termoplástica. Normalmente, o polímero de microinclusão pode ser geralmente imiscível com o polímero da matriz. Dessa forma, o aditivo pode ser melhor espalhado como os domínios de fase discretos dentro de uma fase contínua do polímero da matriz. Os domínios discretos são capazes de absorver energia decorrente de uma força externa, o que aumenta a rigidez e a resistência geral do material resultante. Os domínios podem ter vários formatos diferentes, tais como elípticos, esféricos, cilíndricos, em forma de placa, tubulares, etc. Em uma forma de realização, 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.

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

parâmetro de solubilidade de cerca de 15 a cerca de 30 MJoules<sup>1/2</sup>/m<sup>3/2</sup> e, em algumas modalidades, de cerca de 18 a cerca de 22 MJoules<sup>1/2</sup>/m<sup>3/2</sup>, enquanto o ácido polilático pode ter um parâmetro de solubilidade de cerca de 20,5 MJoules<sup>1/2</sup>/m<sup>3/2</sup>. O termo “parâmetro de solubilidade”, como usado neste documento, refere-se ao “Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand”, que é a raiz quadrada da densidade da energia coesiva e é calculada de acordo com a seguinte equação:

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

onde:

$\Delta H_v$  = calor de vaporização

R = Constante ideal dos gases

T = Temperatura

V<sub>m</sub> = Volume molecular

[40] 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.

[41] 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 da matriz é normalmente de cerca de 0,2 a cerca de 8, em algumas modalidades, de cerca de 0,5 a

cerca de 6 e, em algumas modalidades, de cerca de 1 a cerca de 5. O aditivo de microinclusão pode, por exemplo, ter uma taxa de fluxo à fusão de cerca de 0,1 a cerca de 250 gramas por 10 minutos, em algumas modalidades, de cerca de 0,5 a cerca de 200 gramas por 10 minutos e, em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 150 gramas por 10 minutos, determinada numa carga de 2160 gramas e a 190°C.

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

**[43]** 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.); politetrafluoretilenos; poliésteres (por exemplo, poliéster reciclado, tereftalato de polietileno, etc.); acetatos de polivinila (por exemplo, poli(etileno vinil acetato), acetato de cloreto de polivinila, etc.); álcoois polivinílicos (por exemplo, álcool polivinílico, poli(etileno vinil álcool), etc.); polivinil butiral; resinas acrílicas (por exemplo, poliacrilato, polimetilacrilato, polimetilmétacrilato, 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 ("PE-LD"), polietileno de alta densidade ("PEAD"), polietileno linear de baixa densidade ("PELBD"), etc.), homopolímeros de propileno (por exemplo, sindiotáticos, atáticos, isotáticos, etc.), copolímeros de propileno e assim por diante.

**[44]** 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 isotáctico 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.

**[45]** 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> α ou uma α-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>. Exemplos específicos de α-olefinas adequadas incluem 1-

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

[46] Exemplos de copolímeros de olefina para uso na presente invenção incluem copolímeros à base de etileno disponíveis sob a designação de EXACT<sup>TM</sup>, da ExxonMobil Chemical Company de Houston, Texas. Outros copolímeros de etileno adequados estão disponíveis sob a designação de ENGAGE<sup>TM</sup>, AFFINITY<sup>TM</sup>, DOWLEX<sup>TM</sup> (LLDPE) e ATTANE<sup>TM</sup> (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<sup>TM</sup> da ExxonMobil Chemical Co. de Houston, Texas; FINA<sup>TM</sup> (por exemplo, 8573) da Atofina Chemicals de Feluy, Bélgica; TAFMER<sup>TM</sup> disponível pela Mitsui Petrochemical Industries; e VERSIFY<sup>TM</sup>, disponível pela Dow Chemical Co. de Midland, Michigan. Homopolímeros de polipropileno adequados podem incluir polipropileno da Exxon Mobil 3155, resinas da Exxon Mobil Achieve<sup>TM</sup>, 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.

**[47]** Uma grande variedade de técnicas conhecidas pode ser empregada, de forma geral, para formar os copolímeros de olefina. Por exemplo, os polímeros de olefina podem ser formados usando um radical livre ou um catalisador de coordenação (por exemplo, Ziegler-Natta). Preferencialmente, o polímero de olefina é formado por um catalisador de coordenação de sítio único, tal como um catalisador metalocênico. Tal sistema de catalisador produz copolímeros de etileno, nos quais o comonômero é distribuído aleatoriamente dentro de uma cadeia molecular e distribuído uniformemente entre as diferentes frações de peso molecular. Poliolefinas catalisadas por metaloceno são descritas, por exemplo, na Patente U.S. 5.571.619 para McAlpin et al.; 5.322.728 para Davis et al.; 5.472.775 para Obijeski et al.; 5.272.236 para Lai et al.; e 6.090.325 para Wheat, et al. Exemplos de catalisadores 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-flourenil)zircônio, dicloreto de molibdoceno, niqueloceno, dicloreto de nioboceno, rutenoceno, dicloreto de titanoceno, hidreto de cloreto de zirconoceno, dicloreto de zirconoceno, e assim por diante. Os polímeros produzidos 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.

**[48]** 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

**[49]** Como usado neste documento, o termo "aditivo de nanoinclusão" refere-se geralmente a qualquer material amorfó, cristalino ou semicristalino que seja capaz de ser disperso dentro da matriz de polímero na forma de domínios discretos de um tamanho em nanoescala. Por exemplo, antes da estiragem, os domínios podem ter uma dimensão transversal média de cerca de 1 a cerca de 500 nanômetros, em algumas modalidades, de cerca de 2 a cerca de 400 nanômetros, e em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 300 nanômetros. Deve ser igualmente compreendido que os domínios em nanoescala podem também ser formados a partir de uma combinação de aditivos de microinclusão e nanoinclusão e/ou outros componentes da composição. Por exemplo, o aditivo de nanoinclusão é normalmente empregado numa quantidade de cerca de 0,05% em peso a cerca de 20% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 0,1% em peso a cerca de 10% em peso e, em algumas modalidades, de cerca de 0,5% em peso a cerca de 5% em peso da composição termoplástica, com base no peso da fase contínua (polímero(s) da matriz). A concentração do aditivo de

nanoinclusão em toda a composição termoplástica pode ser de cerca de 0,01% em peso a cerca de 15% em peso, em algumas modalidades, de cerca de 0,05% em peso a cerca de 10% em peso e, em algumas modalidades, de cerca de 0,3% em peso a cerca de 6% em peso da composição termoplástica.

**[50]** 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 da matriz e com o aditivo de microinclusão. Isto pode ser particularmente útil quando o polímero da matriz ou o aditivo de microinclusão possui uma fração polar, tal como um poliéster. Um exemplo de tal aditivo de nanoinclusão é uma poliolefina funcionalizada. O composto polar pode, por exemplo, ser fornecido por um ou mais grupos funcionais, e o componente apolar pode ser fornecido por uma olefina. O composto de olefina do aditivo de nanoinclusão pode geralmente ser formado por qualquer monômero de α-olefina ramificado ou linear, oligômero, ou polímero (incluindo copolímeros) derivados de um monômero de olefina, tal como descrito acima.

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

**[52]** 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 axirano por molécula. Sem a intenção de se limitar pela teoria, acredita-se que essas moléculas de poliepóxido podem induzir uma reação do polímero da matriz (por exemplo, poliéster) sob determinadas condições, melhorando, desse modo, sua resistência à fusão sem reduzir significativamente a temperatura de transição 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 ésteramida. Através dessas reações, o peso molecular do polímero da matriz pode ser aumentado para agir contra a degradação frequentemente durante o

processo de fusão. Embora seja desejável induzir uma reação com o polímero da matriz conforme descrito acima, os presentes inventores descobriram que muita reação pode provocar a reticulação entre as estruturas principais do polímero. Se essa reticulação foi permitida prosseguir até uma extensão significativa, a mistura do polímero resultante poderá se tornar frágil e difícil de processar em um material com as propriedades desejadas de resistência e alongamento.

**[53]** 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.

**[54]** O poliepóxido pode ser um homopolímero ou copolímero linear ou ramificado (por exemplo, aleatório, enxerto, bloco, etc.) contendo grupos epóxi terminais, unidades de oxirano esquelético, e/ou grupos epóxi pendentes. Os monômeros empregados para formar esses poliepóxidos podem variar. Em uma modalidade específica, por exemplo, o poliepóxido contém pelo menos um componente monomérico (met)acrílico epóxi-

funcional. Conforme usado neste documento, o termo “(met)acrílico” inclui monômeros acrílicos e metacrílicos, bem como seus sais ou ésteres, tais como monômeros de acrilato e metacrilato. Por exemplo, os monômeros (met)acrílicos epóxi-funcionais adequados podem incluir, mas não estão limitados a, aqueles contendo grupos 1,2-epóxi, tais como acrilato de glicidil e metacrilato de glicidil. Outros monômeros epóxi-funcionais adequados incluem o alil glicidil éter, etacrilato de glicidil e itoconato de glicidil.

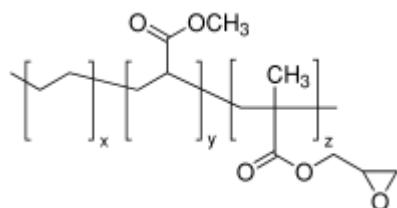
**[55]** O poliepóxido normalmente tem um peso molecular relativamente alto, como indicado acima, para que possa não apenas resultar na extensão de cadeia, mas também a atingir a morfologia desejada da mistura. A taxa de fluxo à fusão resultante do polímero está, assim, normalmente dentro de uma faixa 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.

**[56]** 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 forma de realização, 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.

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

**[58]** 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.

**[59]** 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.

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

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

[62] 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.

**[63]** 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, montmorilonite (estrutura de argila esmectite em camadas 2:1), bentonita (filossilicato de alumínio formado principalmente por montmorilonite), caulinite (aluminossilicato 1:1 tendo uma estrutura lamelar e da fórmula empírica  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), Haloisite (aluminossilicato 1:1 tendo uma estrutura tubular e de fórmula empírica  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), etc. Um exemplo de uma nanoargila adequada é Cloisite®, que é uma nanoargila de montmorilonite 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, sepiocite), laponite, hectorite, saponite, indonite, etc.

**[64]** Se desejado, a nanoargila pode conter um tratamento de superfície para ajudar a melhorar a compatibilidade com o polímero da matriz (por exemplo, poliéster). O tratamento de superfície pode ser orgânico ou inorgânico. Em uma modalidade, é empregado um tratamento de superfície orgânico que é obtido pela reação de um cátion orgânico com a argila. Cátions orgânicos adequados podem incluir, por exemplo, compostos de amônio organoquaternário que são capazes de trocar cátions com a argila, tais como 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 amónio 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 poliláctico, tereftalato de polietileno, etc.); poliolefinas (por exemplo, polímeros de etileno, polímeros de propileno, etc.); e assim por diante, conforme descrito em mais detalhes acima.

**[65]** 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

**[66]** Uma ampla variedade de ingredientes pode ser usada na composição por diversos motivos diferentes. Por exemplo, em uma modalidade específica, um modificador interfásico também pode ser empregado na composição termoplástica para ajudar a reduzir o grau de atrito e conectividade entre o aditivo de microinclusão e o polímero da matriz e, assim, aumentar o grau e a uniformidade da descolagem. Desse modo, os poros podem ser distribuídos de uma forma mais homogênea por toda a composição. O modificador pode estar na forma líquida ou semissólida em temperatura ambiente (por exemplo, 25 °C) para que possua uma viscosidade relativamente baixa, permitindo que seja incorporado mais facilmente na composição termoplástica e migre mais facilmente para as superfícies do polímero. Nesse aspecto, a viscosidade cinemática do modificador interfásico é normalmente de cerca de 0,7 a cerca de 200 centistokes ("cs"), em algumas modalidades, de cerca de 1 a cerca de 100

cs e, em algumas modalidades, de cerca de 1,5 a cerca de 80 cs, determinada a 40 °C. Além disso, o modificador interfásico é também normalmente hidrofóbico para que tenha uma afinidade pelo aditivo de microinclusão, resultando, por exemplo, em uma alteração na tensão interfacial entre o polímero da matriz e o aditivo. Ao reduzir as forças físicas nas interfaces entre o polímero da matriz e o aditivo de microinclusão, acredita-se que a natureza hidrofóbica, de baixa viscosidade, do modificador possa ajudar a facilitar a descolagem. Conforme usado neste documento, o termo “hidrofóbico” normalmente se refere a um material que tem um ângulo de contato da água e ar de cerca de 40° ou mais e, em alguns casos, de cerca de 60° ou mais. Em contrapartida, o termo “hidrofílico” normalmente se refere a um material que tem um ângulo de contato da água e ar menor que cerca de 40°. Um teste adequado para medir o ângulo de contato é o ASTM D5725-99 (2008).

**[67]** Modificadores interfásicos hidrofóbicos, de baixa viscosidade, adequados podem incluir, por exemplo, silicones, copolímeros de silicone-poliéster, poliésteres alifáticos, poliésteres aromáticos, alquíleno glicóis (por exemplo, etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, tetraetileno glicol, propileno glicol, polietileno 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, etileno bis(estearamida), etc.), óleos minerais e vegetais, e assim por diante. Um líquido ou semissólido particularmente adequado é o poliéster 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.

**[68]** 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.

**[69]** 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 da matriz inicial. Nesse aspecto, a razão entre a temperatura vítreia da composição e aquela do polímero da matriz é normalmente de cerca de 0,7 a cerca de 1,3. em algumas modalidades, de cerca de 0,8 a cerca de 1,2, e em algumas modalidades, de cerca de 0,9 a cerca de 1,1. O composto termoplástico pode, por exemplo, ter uma temperatura de transição vítreia de cerca de 35 °C a cerca de 80 °C, em algumas formas de realização de cerca de 40 °C a cerca de 80 °C e, em outras formas de realização, de cerca de 50 °C a cerca de 65 °C. O índice de fluidez do composto termoplástico também pode ser parecido com o do polímero de matriz. Por exemplo, a taxa de fluxo à fusão da composição (numa base seca) pode ser de cerca de 0,1 a cerca de 70 gramas por 10 minutos, em algumas modalidades, de cerca de 0,5 a cerca de 50 gamas por

10 minutos e, em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 25 gramas por 10 minutos, determinada numa carga de 2160 gramas e a uma temperatura de 190 °C.

**[70]** 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.

**[71]** 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. Materiais Poliméricos

[72] O material polimérico da presente invenção pode ser formado ao extrair a composição thermoplástica, o que pode incluir o polímero de matriz, aditivo do microinclusão, aditivo do nanoinclusão, as well outros componentes opcionais. Para formar a composição termoplástica inicial, os componentes são normalmente misturados usando uma qualquer uma de uma variedade de técnicas conhecidas. Em uma modalidade, por exemplo, os componentes podem ser fornecidos separadamente ou em combinação. Por exemplo, os componentes podem ser primeiro misturados a seco para formar uma mistura seca essencialmente homogênea, e podem ser fornecidos simultaneamente ou em sequência a um dispositivo de processamento por fusão que mistura dispersivamente os materiais. Podem ser empregadas técnicas de processamento por fusão em descontínuas e/ou contínuas. Por exemplo, um misturador/amassador, misturador Banbury, misturador contínuo Farrel, extrusora de rosca única, extrusora de rosca dupla, laminadores, etc., podem ser usados para misturar e processar os materiais por fusão. Dispositivos de processamento por fusão particularmente adequados podem ser uma extrusora de rosca dupla de co-

rotação (por exemplo, extrusora ZSK-30 disponível pela Werner & Pfleiderer Corporation de Ramsey, Nova Jersey ou uma extrusora USALAB 16 Thermo Prism™, disponível pela Thermo Electron Corp., Stone, Inglaterra). Essas extrusoras podem incluir portas de alimentação e de ventilação e proporcionar uma mistura distributiva e dispersiva de alta intensidade. Por exemplo, os componentes podem ser introduzidos nas mesmas portas de alimentação da extrusora de rosca dupla e misturados por fusão para formar uma mistura fundida substancialmente homogênea. Se desejado, outros aditivos também podem ser injetados na fusão do polímero e/ou introduzidos separadamente na extrusora em um ponto diferente ao longo de seu comprimento.

[73] Independentemente da técnica de processamento específica escolhida, a composição misturada por fusão resultante pode conter domínios em microescala do aditivo de microinclusão e domínios em nanoescala do aditivo de nanoinclusão, conforme descrito 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 formas de realização de cerca de 185 °C a cerca de 250 °C, e em algumas formas de realização, 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 formas de realização de cerca de 50 segundos<sup>-1</sup> a cerca de 2000 segundos<sup>-1</sup>, e em algumas formas de realização, 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.

**[74]** 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. Isso pode resultar em uma temperatura que seja suficientemente alta para dispersar o aditivo de microinclusão sem afetar negativamente 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).

**[75]** Uma vez misturada, a estrutura de rede porosa pode ser introduzida ao extrair a composição na direção longitudinal (por exemplo, direção de máquina), direção transversal (por exemplo, direção transversal de máquina), etc., ou também combinações dos mesmos. Para executar a

extração desejada, a composição termoplástica pode ser formatada em formato precursor, extraída, e em seguida convertida no material desejado (por exemplo, película, fibra, etc). Em uma modalidade, a forma precursora pode ser uma película com espessura a partir de cerca de 1 a cerca de 5000 micrômetros, em algumas modalidades a partir de cerca de 2 a cerca de 4000 micrômetros, em algumas modalidades de cerca de 5 a cerca de 2500 micrômetros, e em algumas modalidades, de cerca de 10 a cerca de 500 micrômetros. Como uma alternativa à formação de uma forma precursora, a composição termoplástica pode também ser extraída *in situ* à medida que está sendo formatada na forma desejada para o material polimérico. Em uma modalidade, por exemplo, a composição termoplástica pode ser extraída enquanto está sendo formada em uma película ou fibra.

[76] Independentemente disso, diversas técnicas de estiramento podem ser usadas, como aspiração (por exemplo, unidades de estiramento de fibra), estiramento do quadro de tensão, estiramento biaxial, estiramento multiaxial, estiramento do perfil, estiramento por vácuo, etc. Em uma forma de realização, por exemplo, o composto é estirado com um orientador no sentido da máquina (“OSM”), como os comercializados pela Marshall and Willams, Co. de Providence, Rhode Island. Unidades de MDO têm tipicamente uma pluralidade de cilindros de extração (por exemplo, de 5 a 8) que, progressivamente, empuxam e afinam a película na direção da máquina. A composição pode ser extraída por meio de operações de extração discretas, quer sejam individuais ou múltiplas. Deve-se observar que alguns dos cilindros em um aparelho MDO podem não estar operando a velocidades progressivamente maiores. Para extrair a composição da maneira descrita acima, geralmente é preferível que os cilindros do MDO não estejam aquecidos. No entanto, se desejado, um ou mais cilindros podem ser ligeiramente aquecidos para facilitar o processo de extração, contanto que a temperatura da composição permaneça abaixo dos intervalos acima determinados.

[77] O grau de extração depende em parte da natureza do material sendo extraído (por exemplo, fibra ou película), mas é selecionado geralmente para assegurar-se de que a rede porosa desejada seja alcançada. A esse respeito, a composição é tipicamente extraída (por exemplo, na direção de máquina) a uma razão de extração de cerca de cerca de 1,1 a cerca de 3,5, em algumas modalidades a partir de cerca de 1,2 a cerca de 3,0 e, em algumas modalidades, a partir de cerca de 1,3 a cerca de 2,5. A taxa de tração pode ser determinada pela divisão do comprimento do material estirado por seu comprimento antes do estiramento. A taxa de tração também pode variar para ajudar a atingir as propriedades desejadas, tais como dentro do intervalo de cerca de 5% a cerca de 1500% por minuto de deformação, em algumas modalidades, de cerca de 20% a cerca de 1000% por minuto de deformação, e em algumas modalidades, de cerca de 25% a cerca de 850% por minuto de deformação. A composição é geralmente mantida em uma temperatura abaixo da temperatura vítreia do polímero de matriz e aditivo de microinclusão durante a extração. Dentre outras coisas, isto ajuda a garantir que as cadeias poliméricas não sejam alteradas em tal grau que a rede porosa se torne instável. Por exemplo, a composição pode ser extraída a uma temperatura pelo menos cerca de 10 °C, em algumas modalidades pelo menos cerca de 20 °C, e em algumas modalidades, pelo menos cerca de 30 °C inferior à temperatura de transição para vidro do polímero matricial. Por exemplo, a composição pode ser extraída a uma temperatura de a partir de cerca de 0 °C a cerca de 50 °C, em algumas modalidades de a partir de 15 °C a cerca de 40 °C, e em algumas modalidades, a partir de cerca de 20 °C a cerca de 30 °C. Embora a composição seja extraída geralmente sem aplicação de calor externo (por exemplo, cilindros aquecidos), este calor pode ser empregado opcionalmente com fins de aperfeiçoar a processabilidade, reduzir força de extração, aumentar taxas de extração e aperfeiçoar uniformidade da fibra.

[78] Extrair segundo a maneira acima descrita pode resultar na formação

de poros que possuem dimensão em nanoescala ("nanoporos"). Por exemplo, os nanoporos podem ter uma dimensão transversal média de cerca de 800 nanômetros ou menos, em algumas modalidades, de cerca de 1 a cerca de 500 nanômetros, em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 450 nanômetros, em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 400 nanômetros, e em algumas modalidades, de cerca de 10 a cerca de 100 nanômetros. Os microporos também podem ser formados ao redor e nos domínios em microescala durante o estiramento para ter uma dimensão transversal média de cerca de 0,5 a cerca de 30 micrômetros, em algumas modalidades, de cerca de 1 a cerca de 20 micrômetros, e em algumas modalidades, de cerca de 2 micrômetros a cerca de 15 micrômetros. Os microporos e/ou nanoporos podem ter qualquer forma regular ou irregular, tal como esférica, alongada, etc. Em certos casos, a dimensão axial dos microporos e/ou nanoporos pode ser maior que a dimensão 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 do estiramento.

[79] 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 homogeneousemente 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.

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

[81] Como resultado da estrutura de domínio alongada e porosa, os presentes inventores descobriram que o material polimérico resultante pode

expandir-se uniformemente em termos de volume quando extraído em sentido longitudinal, o que se espelha em um reduzido "coeficiente de Poisson", tal como determinado de acordo com a seguinte equação:

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

onde  $E_{\text{transversal}}$  é a deformação transversal do material e  $E_{\text{longitudinal}}$  é a deformação longitudinal do material. Mais especificamente, o coeficiente de Poisson do material pode ser aproximadamente 0 ou até mesmo negativo. Por exemplo, o coeficiente de Poisson pode ser de cerca de 0,1 ou menos, em algumas modalidades de cerca de 0,08 ou menos, e em algumas modalidades, de cerca de -0,1 a 0,04. Quando o coeficiente de Poisson é zero, não há contração no sentido transversal quando o material é expandido no sentido longitudinal. Quando o coeficiente de Poisson é negativo, as dimensões transversais ou laterais do material também se expandem quando o material é estirado no sentido longitudinal. Os materiais com um coeficiente de Poisson negativo podem, assim, exibir um aumento da largura quando estirados no sentido longitudinal, o que pode resultar numa maior absorção de energia no sentido cruzado.

**[82]** O material polimérico da presente invenção pode, geralmente, ter uma variedade de formas diversas, dependendo da aplicação particular, como filmes, materiais fibrosos, artigos moldados, perfis, etc., assim como compósitos e laminados dos mesmos, para utilização em isolamento de construção. Em uma modalidade, por exemplo, o material polimérico encontra-se em forma de película ou camada de película. Películas de multicamada podem conter de duas (2) a quinze (15) camadas, e em algumas modalidades, de três (3) a doze (12) camadas. Tais películas multicamada contêm normalmente ao menos uma camada base e ao menos uma camada adicional (por exemplo, camada superficial), mas pode conter quantas camadas desejado. Por exemplo, a película multicamada pode ser formada a partir de uma camada base e uma ou mais camadas superficiais, em que a camada base e/ou camada ou camadas superficiais são formadas

a partir do material polimérico da presente invenção. Deve-se entender, no entanto, que outros materiais poliméricos podem ser igualmente empregados na camada de base e/ou camada ou camadas superficiais, tais como polímeros de poliolefina.

**[83]** A espessura da película pode ser relativamente pequena de modo a aumentar a flexibilidade. Por exemplo, a película pode ter uma espessura de cerca de 1 a cerca de 200 micrômetros, em algumas modalidades de cerca de 2 a cerca de 150 micrômetros, em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 100 micrômetros e, em algumas modalidades, de cerca de 10 a cerca de 60 micrômetros. Apesar da pouca espessura, a película pode, no entanto, ser capaz de manter boas propriedades mecânicas durante o uso. Por exemplo, a película pode ser relativamente maleável. Um parâmetro indicativo da ductibilidade da película é a porcentagem de seu alongamento em seu ponto de ruptura, conforme determinado pela curva de tensão deformação, tal como obtida em conformidade com a norma ASTM D638-10 a 23 °C. Por exemplo, a porcentagem do alongamento na ruptura da película no sentido da máquina ("MD") pode ser de cerca de 10% ou mais, em algumas modalidades cerca de 50% ou mais, em algumas modalidades cerca de 80% ou mais e, em outras modalidades, de cerca de 100% a cerca de 600%. Da mesma forma, a porcentagem do alongamento na ruptura da película na direção transversal ("CD") pode ser de cerca de 15% ou mais, em algumas modalidades cerca de 40% ou mais, em algumas modalidades cerca de 70% ou mais e, em outras modalidades, de cerca de 100% a cerca de 400%. Outro parâmetro indicativo de ductibilidade é o módulo de elasticidade da película, que é igual à razão da tensão de resistência para deformação elástica e é determinada a partir da inclinação da curva tensão deformação. Por exemplo, a película exibe tipicamente um módulo de elasticidade de MD e/ou CD de cerca de 2500 Megapascals ("MPa") ou menos, em algumas modalidades cerca de 2200 MPa ou menos, em algumas modalidades de cerca de 50 MPa a cerca de 2000 MPa, e em algumas

modalidades, a partir de cerca de 100 MPa a cerca de 1000 MPa. O módulo de elasticidade pode ser determinado em conformidade com a ASTM D638-10 a 23 °C.

**[84]** Embora a película seja dúctil, ela pode ser ainda relativamente forte. Um parâmetro indicativo da força relativa da película é a sua resistência máxima à tensão, que é igual à tensão máxima obtida em uma curva de tensão-deformação, tal como obtido de acordo com a norma ASTM D638-10. Por exemplo, a película pode exibir uma tensão máxima MD e/ou CD de cerca de 5 a cerca de 65 MPa, em algumas modalidades de cerca de 10 a cerca de 60 MPa e, em outras modalidades, de cerca de 20 MPa a cerca de 55 MPa. A película pode exibir também uma quebra de tensão MD e/ou CD de cerca de 5 MPa a cerca de 60 MPa, em algumas modalidades de cerca de 10 MPa a cerca de 50 MPa e, em algumas modalidades, de cerca de 20 MPa a cerca de 45 MPa. A tensão máxima e a tensão de ruptura podem ser determinadas em conformidade com a ASTM D638-10 a 23 °C.

**[85]** 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 filamento 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 (tecido de filamentos contínuos termossoldados, tecido extrudado por sopro, tecido cardado e penteado, tecido em via úmida, tecido em via aérea, tecidos co-formes, tecidos hidráulicamente emaranhados etc) e outros.

**[86]** 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.

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

0,1 a cerca de 50 micrômetros, em algumas modalidades, de cerca de 1 a cerca de 40 micrômetros, em algumas modalidades, de cerca de 2 a cerca de 25 micrômetros, e em algumas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 15 micrômetros.

**[88]** Embora possuam a habilidade de estirar-se sob pressão, as fibras da presente invenção podem permanecer também relativamente fortes. Por exemplo, as fibras podem apresentar tensões elásticas de pico de cerca de 25 a cerca de 500 Megapascais ("MPa"), em algumas modalidades, de cerca de 50 a cerca de 300 MPa, e em algumas modalidades, de cerca de 60 a cerca de 200 MPa, tal como determinado de acordo com ASTM D638-10 a 23 °C. Outro parâmetro que é indicativo da resistência relativa das fibras da presente invenção é a "tenacidade", que indica a resistência à tração de uma fibra expressa como a força por unidade de densidade linear. Por exemplo, as fibras da presente invenção podem ter uma tenacidade de cerca de 0,75 a cerca de 6,0 gramas-força ("g<sub>f</sub>") por denier, em algumas modalidades, de cerca de 1,0 a cerca de 4,5 g<sub>f</sub> por denier, e em algumas modalidades, de cerca de 1,5 a cerca de 4,0 g<sub>f</sub> por denier. O denier das fibras pode variar, dependendo da aplicação desejada. Normalmente as fibras são formadas para terem um denier por filamento (isto é, a unidade de densidade linear igual à massa em gramas por 9000 metros de fibra) inferior a cerca de 6, em algumas modalidades, inferior a cerca de 3 e, em algumas modalidades, de cerca de 0,5 a cerca de 3.

**[89]** Se desejado, o material polimérico da presente invenção pode ser sujeitado a uma ou mais etapa adicional, antes e/ou depois da extração. Exemplos de tais processos incluem, por exemplo, estiramento por rolo de entalhe, gravação de relevo, revestimento, etc. Em certas formas de realização, o material polimérico também pode ser recozido para ajudar a garantir a manutenção da forma desejada. O recozimento normalmente ocorre a temperaturas acima da temperatura de transição vítreia do polímero matricial, como temperaturas de a partir de cerca de 40 °C a cerca de 120

°C; em algumas modalidades de a partir de cerca de 50 °C a cerca de 100 °C; e em outras modalidades, de a partir de cerca de 70 °C a cerca de 90 °C. As fibras também podem ter a superfície tratada usando alguma das várias técnicas conhecidas a fim de melhorar suas propriedades. Por exemplo, feixes de alta energia (por exemplo, plasma, raios-x, feixe de elétrons, etc.) podem ser usados para remover ou reduzir camadas de pele, alterar a polaridade, a porosidade, a topografia de uma camada de superfície, etc. Se desejado, esse tratamento de superfície pode ser usado antes e/ou depois do estiramento do composto termoplástico.

### III. Isolamento de Construção

[90] Como indicado acima, o isolamento de construção da presente invenção pode ser usado para uma grande variedade de objetivos, como para isolamento térmico, isolamento acústico, isolamento de impacto (por exemplo, contra vibrações), isolamento corta-fogo, isolamento contra umidade, etc., assim como combinações destes. Em determinadas modalidades, o isolamento de construção pode ser utilizado em uma estrutura que seja totalmente formada a partir do material polimérico da presente invenção. Em outras modalidades, no entanto, o isolamento de construção pode incluir o material polimérico como uma camada e uma ou mais camadas adicionais de material para uma variedade de finalidades, como para isolamento adicional, propriedades de barreira ou como uma cobertura. As camadas adicionais podem incluir outros tipos convencionais de materiais, como espumas, películas ou folhas polimérica, redes não-tecidas, materiais de fibra de vidro, materiais celulósicos, tecidos fortes, chapas, etc. Independentemente de sua construção particular, o isolamento de construção pode ser posicionado em uma estrutura de construção residencial ou comercial de forma que seja adjacente a uma superfície do envelope de construção e/ou adjacente a uma superfície interna da construção.

[91] Painéis de construção, por exemplo, podem ser formados a partir do

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

**[92]** Tal como ilustrado, vigas convencionais 26 (por exemplo, vigas de aço em formato de I) são encaixadas às seções de parede, conforme necessário, de modo a suportar trechos de chão sobrejacentes. Tais vigas podem ser apoiadas conforme necessário por colunas 28 e/ou enchimentos 30. Colunas de suporte adicionais podem ser igualmente empregadas nas extremidades das vigas, ou adjacentemente às mesmas, de modo a cumprir com requerimentos específicos individuais da concepção de construção.

Pinos de reforço sólidos 23 podem ser utilizados para anexar as vigas a painéis respetivas da parede de fundação. Tal como mostrado na Fig. 2, uma seção de parede principal 22 é geralmente definida entre uma superfície interna e a superfície extrema do painel de parede 14. Em conformidade com uma modalidade da presente invenção, a seção de parede 22 pode incluir o material polimérico da presente invenção como isolamento de construção 32, o qual fornece uma barreira térmica entre a superfície voltada para o interior da parede e a superfície voltada para o exterior da parede. A placa inferior 16 e a placa superior 20 podem ser fixadas à seção principal 22 com o apoio de suportes em formato de cunha 24 ou outras estruturas de suporte. A placa inferior 16 pode apoiar a parede de fundação e superestrutura de construção sobrejacente a partir de uma base fabricada subjacente, como, por exemplo, rodapé de concreto 55.

[93] Em outras modalidades adicionais da presente invenção, o isolamento de construção da presente invenção pode ser utilizado como um material para "revestimento residencial" que age como um invólucro externo para a construção e está adjacente a uma superfície externa (por exemplo, parede, teto, etc.) da construção. Por exemplo, tais materiais podem ser aplicados à superfície externa e/ou a um revestimento externo (por exemplo, partes laterais, tijolos, pedras, alvenaria, estuque, verniz de concreto, etc.) antes de sua instalação e localizados adjacentes aos mesmos. Referindo-se à Fig. 3, por exemplo, uma modalidade é mostrada na qual o isolamento de construção é aplicado à parede externa. Normalmente, o isolamento da construção é empregado após as paredes terem sido construídas e todos os detalhes de revestimento e folheamento terem sido instalados. O isolamento da construção é preferencialmente aplicado antes das portas e janelas terem sido postas dentro as aberturas em quadro e antes da instalação do revestimento de parede primário. Na modalidade ilustrada, um primeiro isolamento de construção 100 é aplicado à montagem da parede 140. Como mostrado, um rolo do material de isolamento pode ser desenrolado. O

isolamento de construção 100 é fixado à montagem de parede externa 140 com prendedores, tais como grampos ou pregos. O isolamento da construção pode ser aparado ao redor de cada abertura em quadro com detalhamento adequado adicional aplicado conforme os padrões de código e/ou do fabricante de janela/porta. Uma vez instalado, um revestimento exterior pode ser aplicado/installado sobre o isolamento da construção, se assim desejado.

**[94]** Além de isolar uma superfície externa de uma estrutura de construção, o isolamento de construção também pode ser utilizado no interior de uma construção. Nestas modalidades, o isolamento de construção normalmente está posicionado de forma que seja adjacente a uma superfície interna da construção, como o teto, piso, painel de gesso, porta interna, etc. Com referência a Fig. 4, uma modalidade de uma superfície interna 250 que pode ser isolada em conformidade com a presente invenção é mostrada. Mais particularmente, a Fig. 4 se destina a ilustrar uma visão transversal de uma cavidade de parede com isolamento. Nesta modalidade, a superfície 250 inclui uma parede que é anexada a um par de estruturas 252 e 254. Entre o par de estruturas 252 e 254 está uma camada de material de isolamento de construção 256 da presente invenção que é aplicado à superfície 250. Na modalidade ilustrada na Fig. 4, o isolamento de construção 256 é posicionado diretamente de forma adjacente a superfície 250. Deve-se entender, entretanto, que em outras modalidades, um tipo de isolamento adicional pode ser posicionado entre a superfície 250 e o isolamento de construção 256.

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

#### Métodos de Teste

##### *Teste de Pressão Hidrostática ("Carga hidrostática"):*

**[96]** O teste de pressão hidrostática é uma medida da resistência de um material à penetração pela água em estado líquido sob uma pressão estática e é realizada de acordo com o Método de Teste AATCC 127-2008. Os resultados para cada amostra podem ter a média calculada e registrada em

centímetros (cm). Um valor mais alto indica maior resistência à penetração da água.

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

[97] 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.

[98] 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:

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

**[99]** 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  $\text{cm}^3$  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:*

**[100]** A condutividade térmica ( $\text{W/mK}$ ) e resistência térmica ( $\text{m}^2\text{K/W}$ ) 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 °C e a carga aplicada pode ser 0,17 MPa. Antes do teste, as amostras podem ser condicionadas por 40+ horas numa temperatura de 23 °C ( $\pm 2$  °C) e umidade relativa de 50% ( $\pm 10\%$ ). A admitância térmica ( $\text{W/m}^2\text{K}$ ) também pode ser calculada pela divisão de 1 pela resistência térmica.

*Taxa de Fluxo à Fusão:*

**[101]** 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:*

**[102]** 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 (tangente  $\delta = E''/E'$ ).

**[103]** 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.

**[104]** 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.

**[105]** 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.

*Propriedades Elásticas da Película:*

**[106]** Foram testadas as propriedades elásticas de películas (tensão máxima, módulo, deformação em ruptura e energia por volume em ruptura) em um quadro de elasticidade MTS Synergie 200. O teste foi executado em conformidade com a norma ASTM D638-10 (a cerca de 23 °C). Amostras de película foram cortadas em formato de osso canino com largura central de 3,0 mm antes da testagem. As amostras de película em forma de osso canino podem ser mantidas em seu lugar usando-se elementos de pega no dispositivo MTS Synergie 200 com comprimento de medida de 18,0 mm. As amostras da película foram esticadas a uma velocidade de tração de 5,0 pol/min até ocorrer a ruptura. Cinco amostras podem ser testadas 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.

*Propriedades Elásticas da Fibra:*

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

devidamente calibrado e ajustado com ampliação de 40X. A dimensão da fibra cruzada pode ser registrada como o diâmetro da amostra de fibra individual. A estrutura auxilia a montagem das extremidades das amostras de fibra nas fixações superior e inferior de uma taxa constante do testador elástico do tipo de extensão, de forma a evitar o dano excessivo às amostras de fibra.

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

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

Desvio de produção	0,20%	Velocidade inicial	12 pol/min
Comprimento do segmento de produção	2%	Velocidade secundária	2 pol/min

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

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

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

*Teor de umidade:*

**[111]** 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**

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

peletes foram então alimentadas em massa a uma extrusora de parafusos de sinal aquecida até uma temperatura de 212 °C em que a mistura fundida saía por uma fenda de 4,5 polegadas e extraída a uma espessura de película entre 0,54 a 0,58 mm.

### **EXEMPLO 2**

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

### **EXEMPLO 3**

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

### **EXEMPLO 4**

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

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

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

### **EXEMPLO 5**

[117] Os peletes foram formados tal como se descreveu no Exemplo 1 e em seguida alimentados em massa a uma extrusora de parafuso de sinal Rheomix 252 com uma razão L/D de 25:1 e aquecida a uma temperatura de cerca de 212 °C em que a mistura fundida saiu por uma matriz Haake de película fundida de 6 polegadas, e foi extraída até uma espessura de película

no intervalo entre 39,4 µm e 50,8 µm por meio de um cilindro de coleta Haake. A película foi extraída no sentido da máquina a uma deformação longitudinal de 160% a uma taxa de tração de 50 mm/min (taxa de deformação de 67% por min) por meio do quadro de tensão MTS Synergie 200 com elementos de pega a comprimento de medida de 75 mm.

### **EXEMPLO 6**

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

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

**Tabela 1: Propriedades da película**

Ex .	Espessura média (µm)	Taxa de expansão ( $\phi$ )	Porcentagem de volume vazio (%V <sub>v</sub> )	Densidad e (g/cm <sup>3</sup> )	WVTR (g/m <sup>2</sup> *24 hrs.)
5	41,4	1,82	45	0,65	5453
6	34,0	2,13	53	0,56	4928

**Tabela 2: Propriedades elásticas**

Exempl o		Média Espessur a (µm)	Média Módul o (MPa)	Média Tensão de cedênci a (MPa)	Média Tensão de ruptura (Mpa)	Média Deformaç ão na ruptura (%)	Média Energia por volume na ruptura (J/cm <sup>3</sup> )
5	MD	44,5	466	41,4	36,9	54,6	16,8
	CD	40,4	501	15,9	15,9	62,6	9,4
6	MD	37,3	265	26,7	26,3	85,5	15,8
	CD	34,3	386	25,1	25,2	45,8	9,3

### **EXEMPLO 7**

[120] Os peletes foram formados tal como se descreveu no Exemplo 1 e em seguida alimentados em massa a uma extrusora de parafuso de sinal aquecida a uma temperatura de 212 °C, em que a mistura fundida saiu através de uma matriz de fenda de 4,5 polegadas e extraída até uma

espessura de película entre 36 µm a 54 µm. As películas eram extraídas no sentido da máquina até cerca de 100% de modo a iniciar cavitação e formação de vácuo. A morfologia das películas foi analisada por microscopia de varredura de elétrons (SEM) antes e após o estiramento. Os resultados são mostrados nas Figs. 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. Tal como indicado, formaram-se poros à volta dos aditivos de microinclusão e nanoinclusão. Os microporos formados à volta do aditivo de microinclusão geralmente tinham formato alongado em semelhante a uma fenda, com ampla distribuição de tamanho variando entre cerca de 2 e cerca de 20 micrômetros no sentido axial. Os nanoporos associados ao aditivo de nanoinclusão geralmente têm tamanho entre cerca de 50 a cerca de 500 nanômetros.

### **EXEMPLO 8**

[121] Os peletes compostos do Exemplo 7 foram misturados a seco com outro aditivo de nanoinclusão, o qual era um masterbatch de argila de haloisita (MacroComp MNH-731-36, MacroM) contendo 22% em peso de uma nanoargila modificada de copolímero estirênico e 78% em peso de polipropileno (Exxon Mobil 3155). A relação de mistura foi 90% em peso dos peletes e 10% em peso do masterbatch de argila, o qual proveu um conteúdo argiloso total de 2,2%. A mistura seca foi então alimentada em massa a uma extrusora de parafuso de sinal aquecida a uma temperatura de 212 °C, onde a mistura fundida saiu através de uma matriz de fenda com largura de 4,5 polegadas e extraída até uma espessura de película em um intervalo de 51

a 58  $\mu\text{m}$ . As películas eram extraídas no sentido da máquina até cerca de 100% de modo a iniciar cavitação e formação de vácuo.

**[122]** A morfologia das películas foi analisada mediante microscopia de varredura de elétrons (SEM) 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, a dimensão axial variando entre cerca de 50 a cerca de 300 nanômetros. O masterbatch em si formou também domínios de um tamanho em microescala (dimensão axial a partir de cerca de 1 a cerca de 5 micrômetros). Também, o aditivo de microinclusão (Vistamaxx<sup>TM</sup>) formou domínios alongados, enquanto os aditivos de nanoinclusão (Lotader<sup>®</sup>, visíveis como pontos escuros ultrafinos e masterbatch de nanoargila, visível como plaquetas claras) 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 microinclusões (Vistamaxx<sup>TM</sup>), as inclusões de masterbatch de nanoargila formaram microporos esferoidais mais abertos com tamanho axial de cerca de 10 mícrons ou menos, e tamanho transversal de cerca de 2 mícrons. Nanoporos esféricos também são formados por aditivos de nanoinclusão (Lotader<sup>®</sup> e partículas de nanoargila).

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

**Tabela 3**

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

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

### **EXEMPLO 9**

**[125]** Demonstrou-se a habilidade de formar fibras para utilização em isolamento de construção. Inicialmente, uma mistura precursora foi formada por 91,8% em peso de homopolímero de propileno isotáctico (M3661, taxa de fluxo à fusão de 14 g/10 a 210 °C e temperatura de fusão de 150 °C, Total Petrochemicals), 7,4% em peso de ácido polilático (PLA 6252, taxa de fluxo à fusão de 70 a 85 g/10 min a 210 °C, Natureworks®), e 0,7% em peso de um poliepóxido. O poliepóxido foi o poli(etileno-co-metil acrilato-co-glicidil metacrilato) (LOTADER® AX8900, Arkema) tendo uma taxa de fluxo à fusão de 6 g/10 min (190 °C/2160 g), um teor de metacrilato de glicidil de 8% em peso, teor de acrilato de metil de 24% em peso, e teor de etileno de 68% em peso. Os componentes foram compostos em uma extrusora de rosca dupla de co-rotação (Werner and Pfleiderer ZSK-30 com um diâmetro de 30 mm e um L/D=44). A extrusora tinha sete zonas de aquecimento. A temperatura na extrusora variou de 180 °C a 220 °C. O polímero foi introduzido por gravimetria na extrusora no funil em 15 libras por hora e o líquido foi injetado no barril usando uma bomba peristáltica. A extrusora foi operada a 200 revoluções por minuto (RPM). Na última seção do barril (frente), um molde com 3 furos de 6 mm de diâmetro foi usado para formar o extrudado. O extrudado foi resfriado por ar em uma correia transportadora e peletizado usando um peletizador Conair.

**[126]** A fibra foi então produzida a partir da mistura precursora usando uma linha de rotação de fibra Davis-Standard equipada com uma extrusora de rosca única de 0,75 polegada e uma fieira de 16 furos com um diâmetro de 0,6 mm. As fibras foram coletadas em diferentes razões de tração. A velocidade de encurtamento variou de 1 a 1000 m/min. A temperatura da

extrusora variou de 175 °C a 220 °C. As fibras foram esticadas em uma máquina testadora elástica a 300 mm/min até 400% de alongamento a 25 °C. Para analisar a morfologia do material, as fibras foram rompidas por congelamento em nitrogênio líquido e analisadas através de microscópio eletrônico de varredura Jeol 6490LV em alto vácuo. Os resultados são mostrados nas Figs. 13-15. Como mostrado, são formados os poros esferoides que são alongados no sentido do esticamento. Foram formados tanto nanoporos (~50 nanômetros de largura, ~500 nanômetros de comprimento) quanto microporos (~0,5 micrômetro de largura, ~4 micrômetros de comprimento).

### **EXEMPLO 10**

**[127]** Os peletes foram formados tal como descrito no Exemplo 1 e em seguida alimentados em massa a uma extrusora de parafuso único a 240 °C, fundidos e passados através de uma bomba de fundição a uma taxa de 0,40 gramas por orifício por minutos através de uma fieira com diâmetro de 0,6 mm. As fibras foram coletadas em queda livre (apenas a gravidade agindo como força de tração) e, em seguida, testadas para propriedades mecânicas a uma taxa de tração de 50 milímetros por minuto. As fibras foram então estiradas a frio a 23 °C em uma estrutura elástica MTS Synergie a uma taxa de 50 mm/min. As fibras foram estiradas em forças pré-definidas de 50%, 100%, 150%, 200% e 250%. Após o estiramento, a razão de expansão, volume de espaço vazio e densidade foram calculados para diversas taxas de força conforme mostrado nas tabelas abaixo.

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

50	0,1795	1,2653	250, 0	175	0,1062	1,5502
----	--------	--------	-----------	-----	--------	--------

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

### EXEMPLO 11

**[128]** As fibras foram formadas como descrito no Exemplo 10, com a exceção de que foram coletadas a uma velocidade de cilindro de coleta de 100 metros por minuto, resultando numa taxa de tração de 77. As fibras foram então testadas para propriedades mecânicas a uma taxa de tração de 50 milímetros por minuto. As fibras foram então estiradas a frio a 23 °C em uma estrutura elástica MTS Synergie a uma taxa de 50 mm/min. As fibras foram estiradas em forças pré-definidas de 50%, 100%, 150%, 200% e 250%. Após o estiramento, a razão de expansão, volume de espaço vazio e densidade foram calculados para diversas taxas de força conforme mostrado nas tabelas abaixo.

Comprimento inicial (mm)	Diâmetro inicial (mm)	Volume inicial (mm <sup>3</sup> )	% de força	Comprimento após alongamento (mm)	Diâmetro após alongamento (mm)	Volume após alongamento (mm <sup>3</sup> )
50	0,057	0,1276	50,0	75	0,0575	0,1948
50	0,0601	0,1418	100, 0	100	0,0609	0,2913

50	0,067	0,1763	150, 0	125	0,0653	0,4186
50	0,0601	0,1418	200, 0	150	0,058	0,3963
50	0,0601	0,1418	200, 0	150	0,0363	0,1552
50	0,059	0,1367	250, 0	175	0,0385	0,2037

% de força	Coeficiente de Poisson	Razão de expansão	Volume de espaço vazio (%)	Densidade Inicial (g/cc)	Densidade de espaço vazio (g/cc)	Observação
50	-0,018	1,53	34,5	1,2	0,79	1 afunilamento pequeno ~ 1 mm de comprimento
100	-0,013	2,05	51,3	1,2	0,58	2 afunilamentos pequenos de aproximadamente 5 mm de comprimento
150	0,017	2,37	57,9	1,2	0,51	Sem afunilamento visível - fibra aparenta uniformidade
200	0,017	2,79	64,2	1,2	0,43	Diâmetro médio observado aferido de regiões com e sem afunilamento
200	0,198	1,09	8,6	1,2	1,10	Diâmetro aferido apenas da região com afunilamento
250	0,139	1,49	32,9	1,2	0,81	Totalmente afunilado

### EXEMPLO 12

**[129]** As fibras foram formadas conforme tal como descrito no Exemplo 10, com exceção de que a mistura continha 83,7% em peso de ácido polilático (PLA 6201D, Natureworks®), 9,3% em peso Vistamaxx™ 2120, 1,4% em peso de Lotader® AX8900, 3,7% em peso PLURIOL® WI 285 e 1,9% em

peso de surfactante hidrofílico (Masil SF-19). O PLURIOL® WI285 e o Masil SF-19 foram pré-misturados em uma razão de 2:1 (WI-285:SF-19) e adicionados através de bomba de injeção na zona de barril #2. As fibras foram coletadas a 240 °C, 0,40 ghm e sob queda livre.

### EXEMPLO 13

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

Exemplo	Comprim ento inicial (mm)	Diâme tro inicial (mm)	Volu me inicia l (mm ^3)	% de forç a	Comprim ento após alongam ento (mm)	Diâmetro após alongam ento (mm)	Volume após alongam ento (mm^3)
14	50	0,0626	0,1539	100,0	100	0,0493	0,1909

Exemplo	Coeficiente de Poisson	Razão de expansão	Volume de espaço vazio (%)	Densidade inicial (g/cm³)	Densidade de espaço vazio (g/cm³)	Observação
14	0,2125	1,24	19,4	1,2	0,97	Produção de afunilamento localizada

### EXEMPLO 14

[131] As fibras do Exemplo 12 foram estiradas em um quadro MTS Synergie Tensile, a uma velocidade de 50 milímetros por minuto a 250% de

deformação. Isto abriu a estrutura de espaços vazios e tornou a fibra branca. Uma amostra de uma polegada foi então cortada da área branca tensionada da fibra. A nova fibra foi então testada conforme descrito acima. A densidade foi estimada como sendo de 0,75 gramas por centímetro cúbico e a taxa de tração para o teste elástico foi de 305 mm/min.

### **EXEMPLO 15**

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

### **EXEMPLO 16**

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

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

Exempl o	Diâmetr o ( $\mu\text{m}$ )	Carga de pico ( $\text{g}_f$ )	Tensão de pico (MPa)	Deformaçã o na ruptura (%)	Energia de ruptura ( $\text{J}/\text{cm}^3$ )	Tenacidade (g/g)	Densidad e ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
Fibras PLA de controle	207,8	217,0 <sub>6</sub>	62,8	3,8	0,8	0,57	1,25
10	184,6	126,6 <sub>5</sub>	47,3	484,5	154,0	0,44	1,20
11	62,2	22,57	73,1	464,1	205,1	0,69	1,20
12	128,5	70,32	53,2	635,3	216,0	0,50	1,20
13	59,1	16,17	57,8	495,8	184,4	0,55	1,20
14	108,5	92,95	101,3	110,8	71,2	1,49	~0,75
15	67,5	24,48	66,9	467,7	195,2	0,63	1,20
16	62,6	19,55	62,2	351,0	154,4	0,59	1,20

**[135]** 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. Isolamento de construção (100) para uso em uma estrutura da construção residencial ou comercial, caracterizado pelo fato de que o isolamento de construção (100) inclui um material polimérico poroso que é formado a partir de uma composição termoplástica contendo

uma fase contínua que inclui um polímero matricial, em que o polímero matricial inclui um poliéster ou uma poliolefina,

um aditivo de microinclusão polimérica dispersado dentro da fase contínua na forma de domínios discretos, e

um aditivo de nanoinclusão polimérica dispersado dentro da fase contínua na forma de domínios discretos,

em que o material polimérico apresenta uma taxa de transmissão de vapor de água de cerca de 300 g/m<sup>2</sup>-24 horas ou mais, condutividade térmica de cerca de 0,40 watts por metro-kelvin ou menos e/ou valor de carga hidroestática de cerca de 50 centímetros ou mais.

2. Isolamento de construção (100), de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que uma rede porosa é definida no material que inclui uma pluralidade de nanoporos com uma dimensão transversal média de cerca de 800 nanômetros ou menos.

3. Isolamento de construção (100) para uso em estrutura da construção residencial ou comercial, caracterizado pelo fato de que o isolamento de construção (100) inclui um material polimérico poroso que é formado a partir de composição termoplástica que contém

uma fase contínua que inclui um polímero matricial, em que o polímero matricial inclui um poliéster ou uma poliolefina,

um aditivo de nanoinclusão polimérica e um aditivo de microinclusão polimérica dispersados dentro da fase contínua na forma de domínios discretos,

em que uma rede porosa é definida no material que inclui uma pluralidade de nanoporos com uma dimensão média de corte transversal de cerca de 800 nanômetros ou menos.

4. Isolamento de construção (100), de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o material polimérico exibe uma taxa de transmissão

de vapor de água de cerca de 300 g/m<sup>2</sup>-24 horas ou mais, condutividade térmica de cerca de 0,40 watts por metro-kelvin, e/ou valor de carga hidrostática de cerca de 50 centímetros ou mais.

5. Isolamento de construção (100), de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o aditivo de microinclusão inclui uma poliolefina.

6. Isolamento de construção (100), de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a poliolefina é um homopolímero de propileno, copolímero de propileno/α-olefina, copolímero de etileno/α-olefina, ou uma combinação desses.

7. Isolamento de construção (100), de acordo com a reivindicação 1 ou 3, caracterizado pelo fato de que a razão do parâmetro de solubilidade para o polímero de matriz para o parâmetro de solubilidade do aditivo de microinclusão é a partir de cerca de 0,5 a cerca de 1,5, a razão da taxa de fluxo fundido do polímero matricial para a taxa de fluxo fundido do aditivo de microinclusão é a partir de cerca de 0,2 a cerca de 8, e/ou a razão dos módulo de elasticidade de Young do polímero matricial para o módulo de elasticidade de Young do aditivo de microinclusão é de cerca de 1 a cerca de 250.

8. Isolamento de construção (100), de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o aditivo de nanoinclusão é uma poliolefina funcionalizada.

9. Isolamento de construção (100), de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o aditivo de nanoinclusão é um poliepóxido.

10. Isolamento de construção (100), de acordo com a reivindicação 1 ou 3, caracterizado pelo fato de que o aditivo de microinclusão constitui de cerca de 1% em peso a cerca de 30% em peso da composição, com base no peso da fase contínua.

11. Isolamento de construção (100), de acordo com a reivindicação 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que o aditivo de nanoinclusão constitui de cerca de 0,05% em peso a cerca de 20% em peso da composição, com base no peso da fase contínua.

12. Isolamento de construção (100), de acordo com a reivindicação 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que a composição termoplástica compreende

adicionalmente um modificador interfásico em uma quantidade de cerca de 0,1% em peso a cerca de 20% em peso da composição com base no peso da fase contínua.

13. Isolamento de construção (100), de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o modificador interfásico tem uma viscosidade cinemática de cerca de 0,7 a cerca de 200 centistokes, determinada em uma temperatura de 40°C e/ou em que o modificador interfásico é hidrofóbico.

14. Isolamento de construção (100), de acordo com a reivindicação 12 ou 13, caracterizado pelo fato de que o modificador interfásico é um silicone, copolímero de silicone-poliéter, poliéster alifático, poliéster aromático, alquíleno glicol, alcano diol, óxido de amina, éster de ácido graxo ou uma combinação desses.

15. Isolamento de construção (100), de acordo com a reivindicação 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que a rede porosa inclui adicionalmente microporos, em que os microporos possuem uma dimensão transversal média de cerca de 0,5 a cerca de 30 micrômetros e/ou uma razão de aspecto de cerca de 1 a cerca de 30.

16. Isolamento de construção (100), de acordo com a reivindicação 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que o aditivo de microinclusão está na forma de domínios em microescala e o aditivo de nanoinclusão está na forma de domínios em nanoescala, em que os domínios em microescala têm uma dimensão transversal média de cerca de 0,5 a cerca de 250 micrômetros e os domínios em nanoescala têm uma dimensão transversal média a partir de cerca de 1 nanômetro a cerca de 500 nanômetros.

17. Isolamento de construção (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 16, caracterizado pelo fato de que o isolamento é totalmente formado a partir de um material polimérico.

18. Isolamento de construção (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 16, caracterizado por compreender uma camada adicional do material.

19. Isolamento de construção (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o volume de poro total do material polimérico é de cerca de 15% a cerca de 80% por centímetro cúbico e/ou em que a composição termoplástica tem uma densidade de cerca de 1,2 gramas por centímetro cúbico ou menos.

20. Isolamento de construção (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que os nanoporos constituem cerca de 20% em vol. ou mais do volume de poro total do material polimérico.

21. Isolamento de construção (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a fase contínua constitui de cerca de 60% em peso a cerca de 99% em peso da composição termoplástica.

22. Isolamento de construção (100), de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o poliéster tem uma temperatura de transição vítreia de cerca de 0 °C ou mais e/ou em que o poliéster inclui ácido polilático.

23. Isolamento de construção (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o material polimérico é geralmente isento de agentes gasosos de expansão.

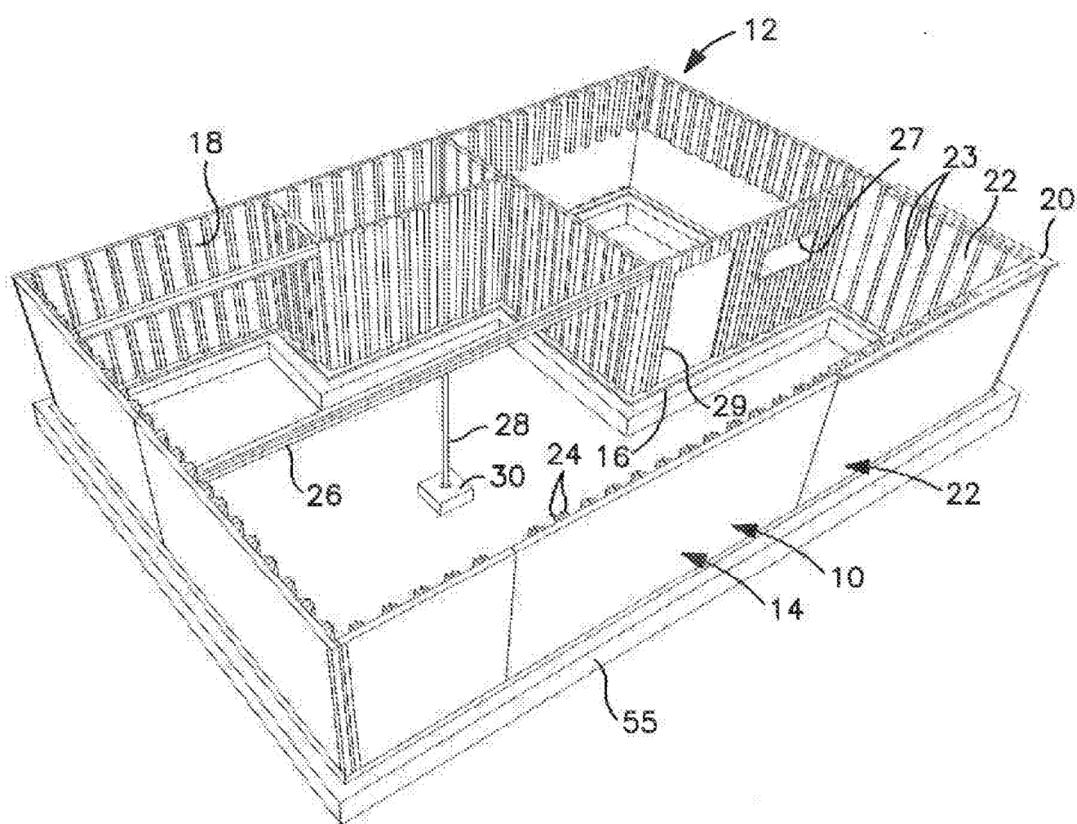
24. Isolamento de construção (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 23, caracterizado pelo fato de que o material polimérico é uma película ou camada de uma película.

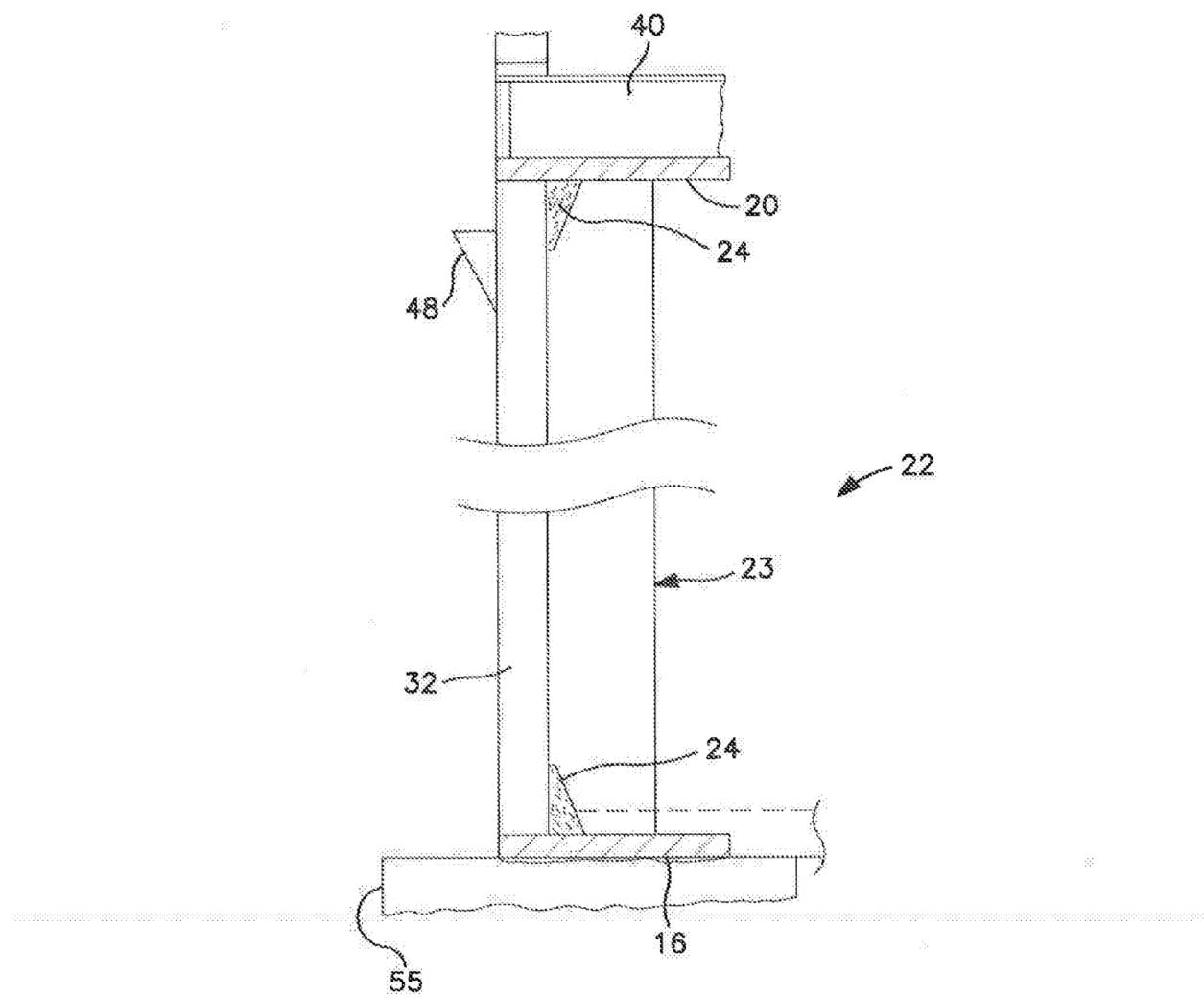
25. Isolamento de construção (100), de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 23, caracterizado pelo fato de que o material polimérico é um material fibroso ou uma camada ou componente de um material fibroso.

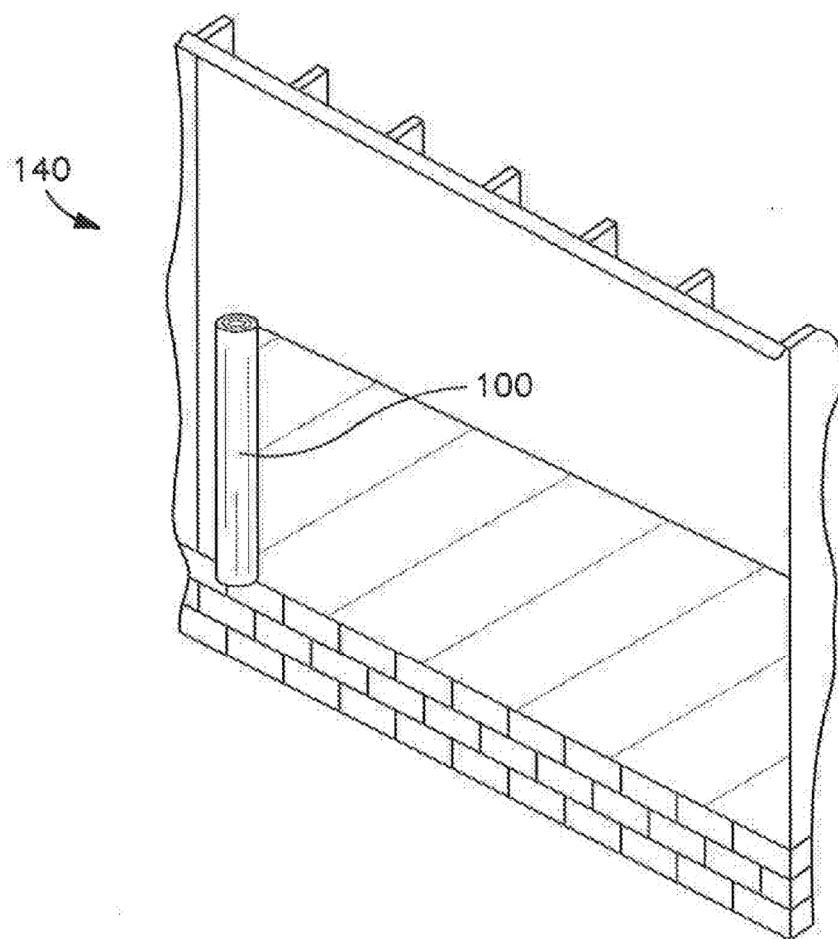
26. Estrutura da construção, caracterizada por compreender um envelope de construção que define um interior, a estrutura da construção compreendendo adicionalmente o isolamento de construção (100) como definido em qualquer uma das reivindicações anteriores, o qual é posicionado adjacente a uma superfície do envelope de construção, do interior, ou uma combinação destes.

27. Estrutura da construção, de acordo com a reivindicação 26, caracterizada pelo fato de que o isolamento de construção (100) é posicionado adjacente a uma superfície do envelope de construção, em que a superfície é uma parede externa, um telhado ou uma combinação destes.

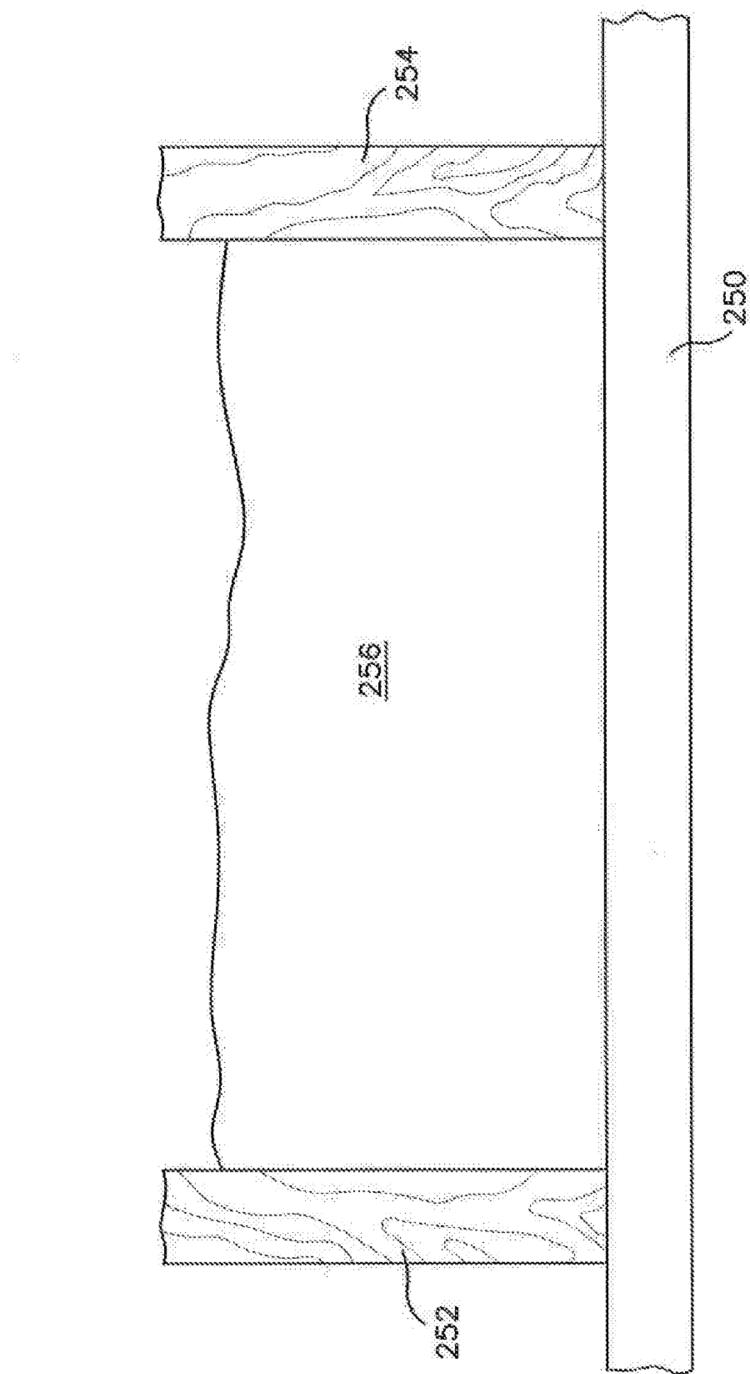
28. Estrutura da construção, de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o isolamento de construção (100) é posicionado adjacente a uma superfície interna, em que a superfície é uma parede interna, um piso, um teto, uma porta ou uma combinação destes.

**FIG. 1**

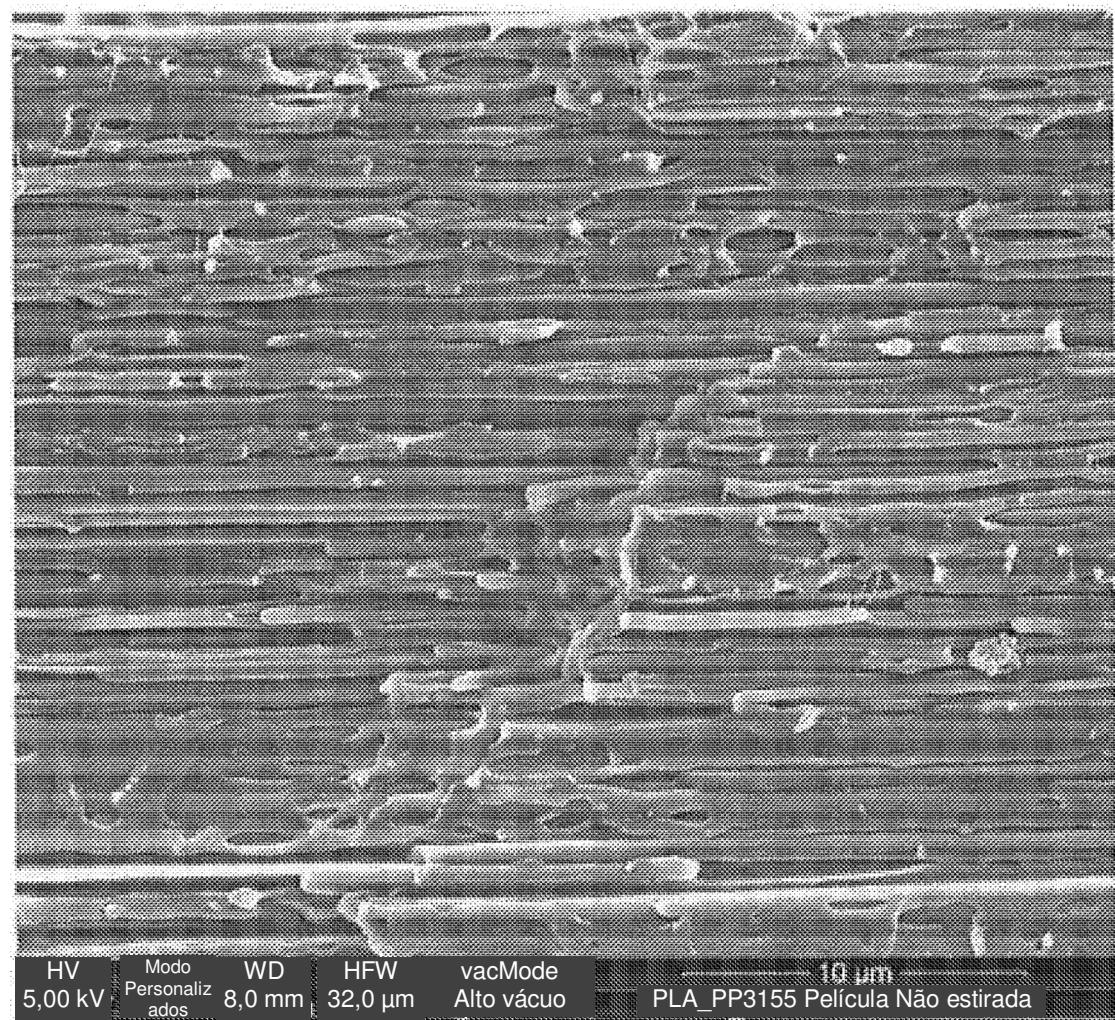
**FIG. 2**



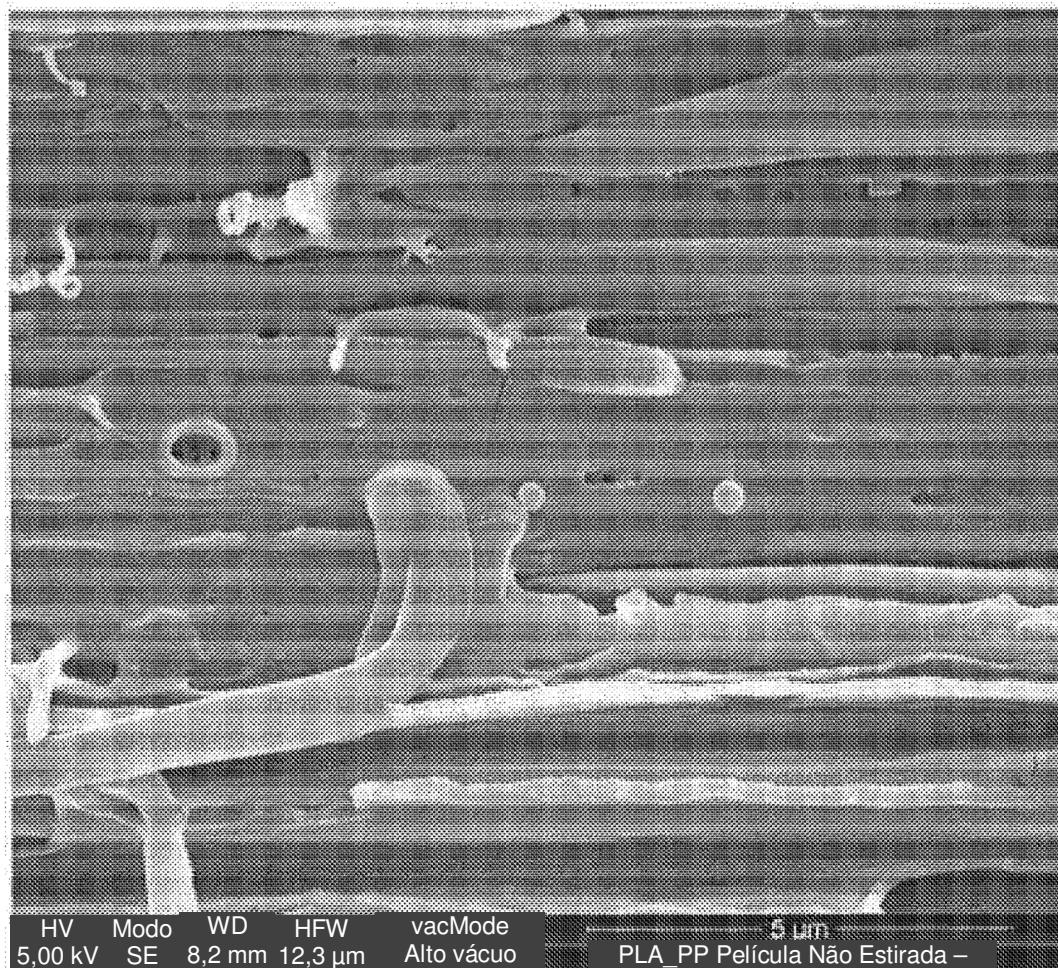
**FIG. 3**



**FIG. 4**



**FIG. 5**



**FIG. 6**

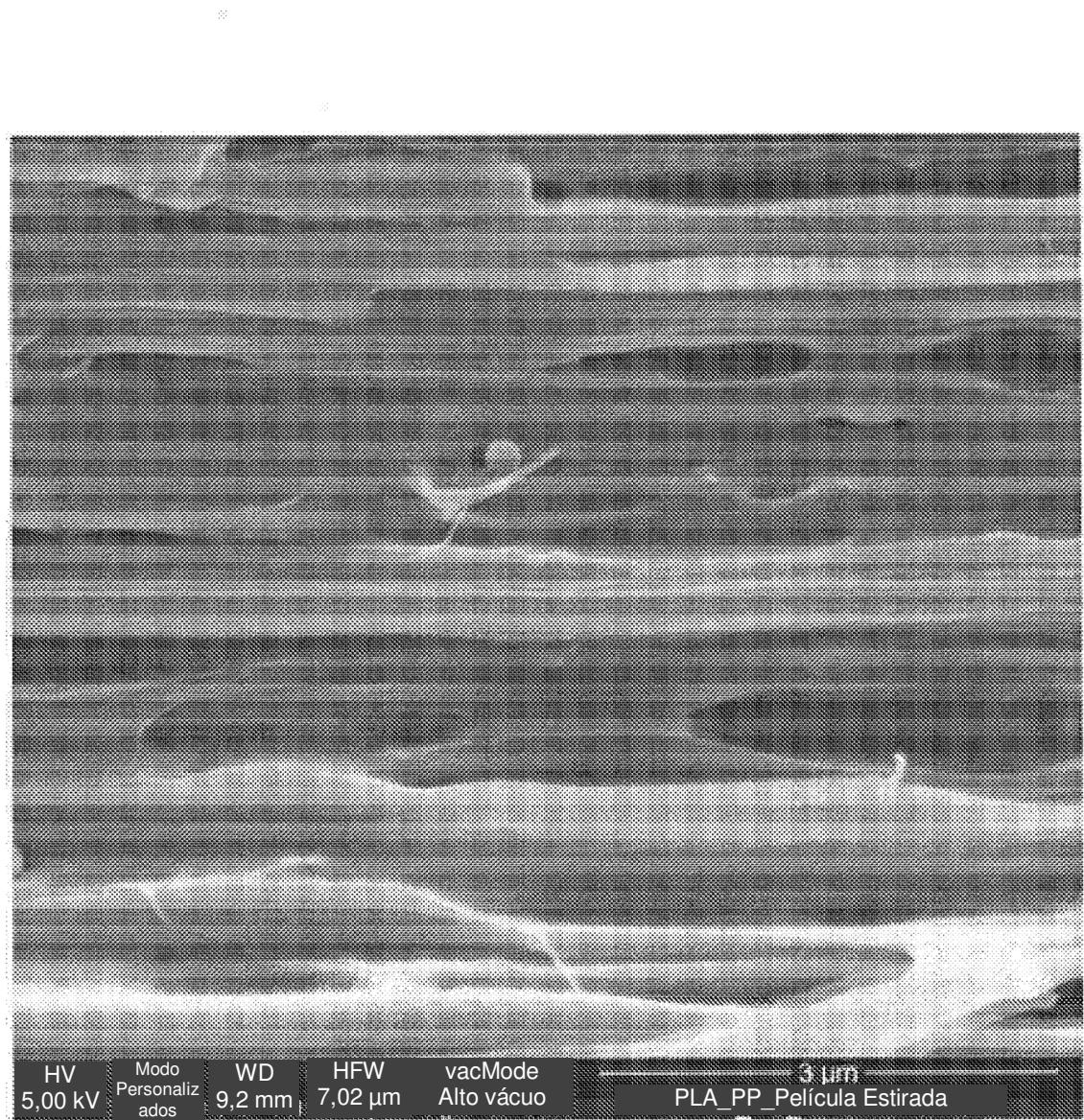
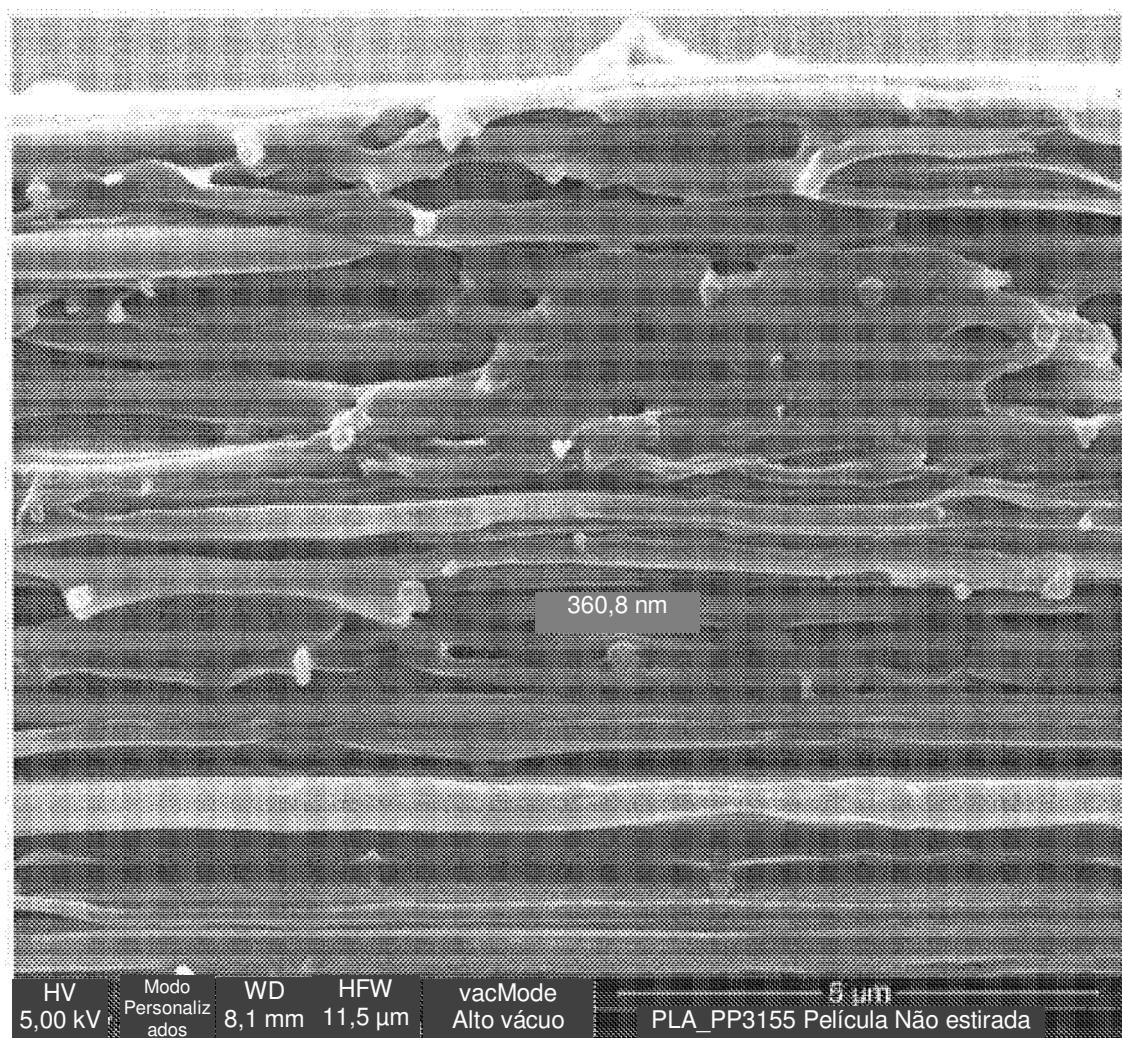
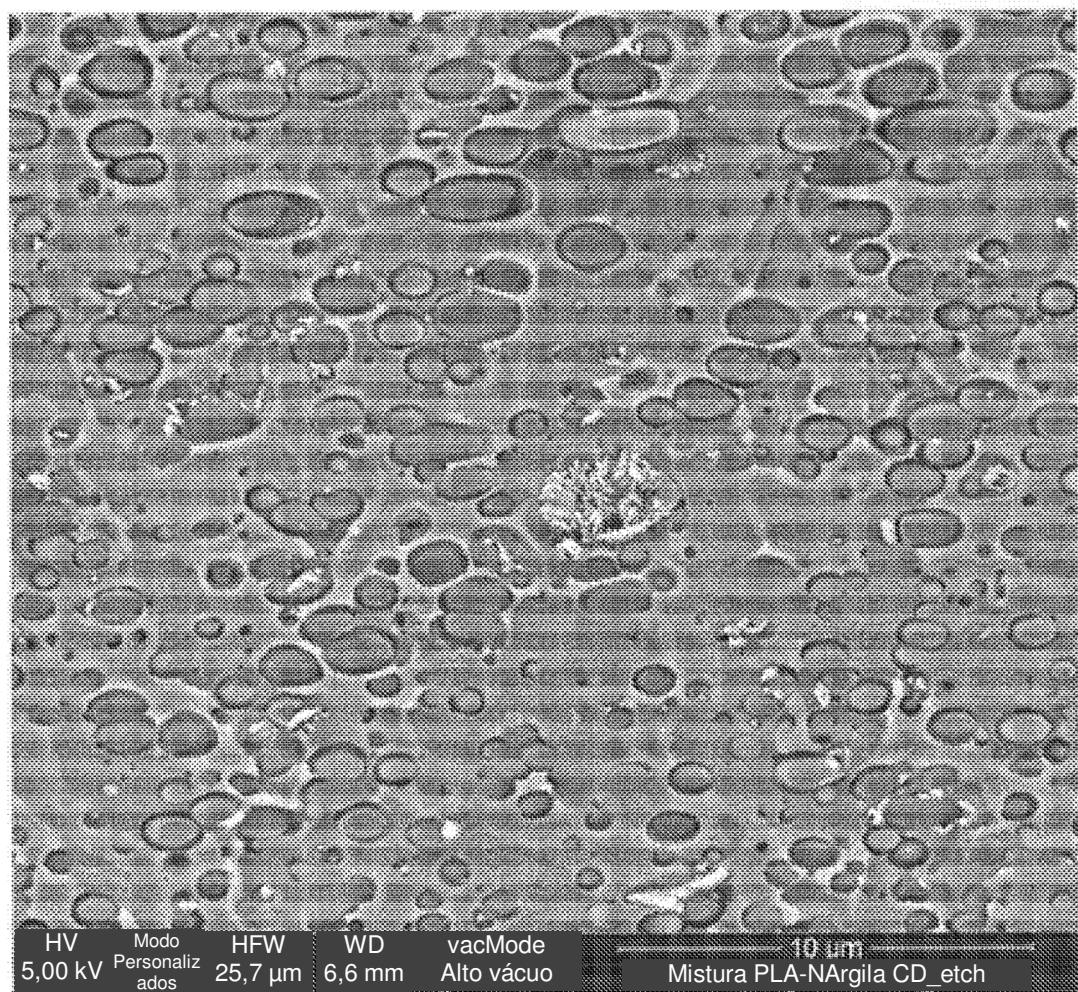


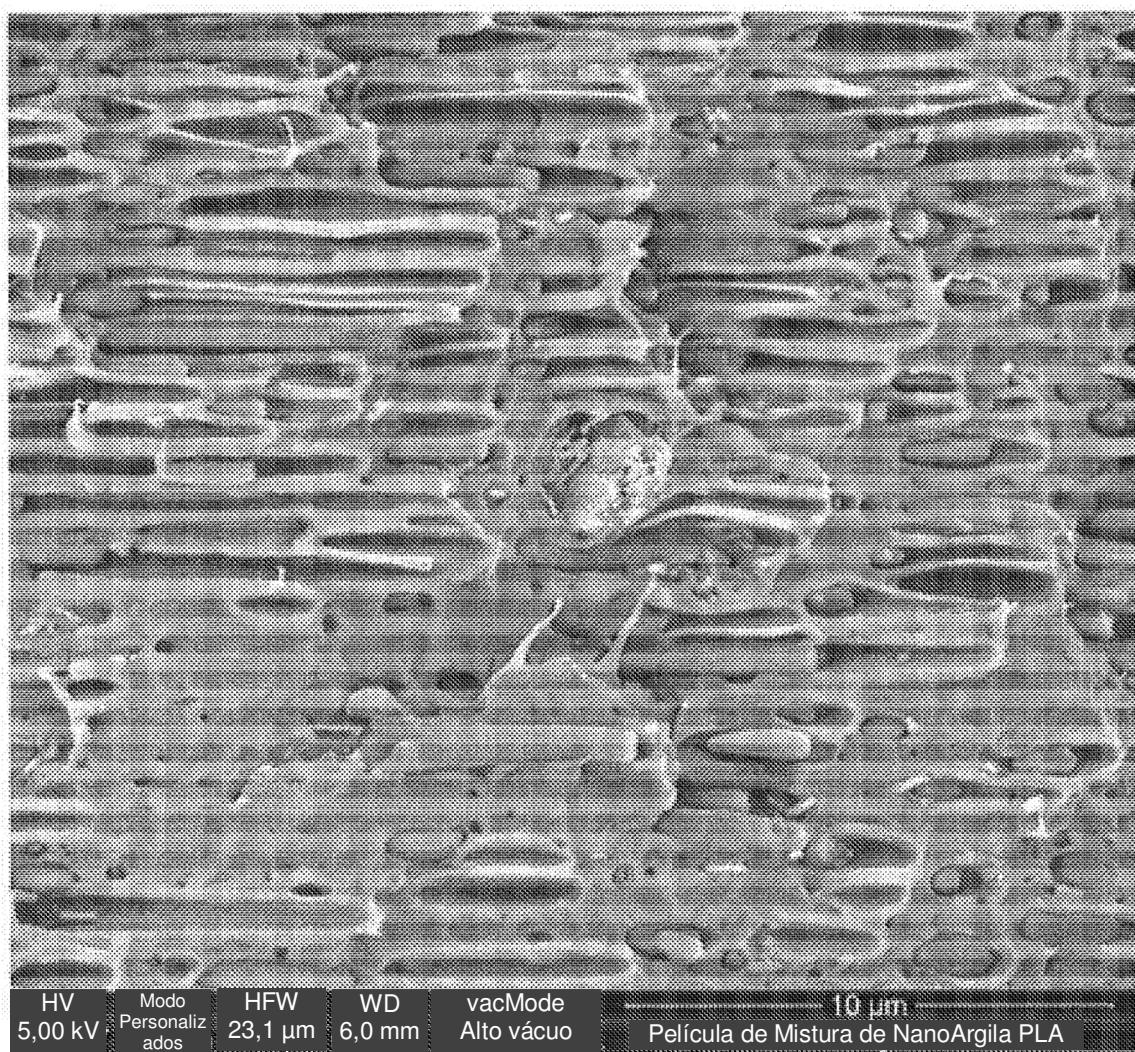
FIG. 7



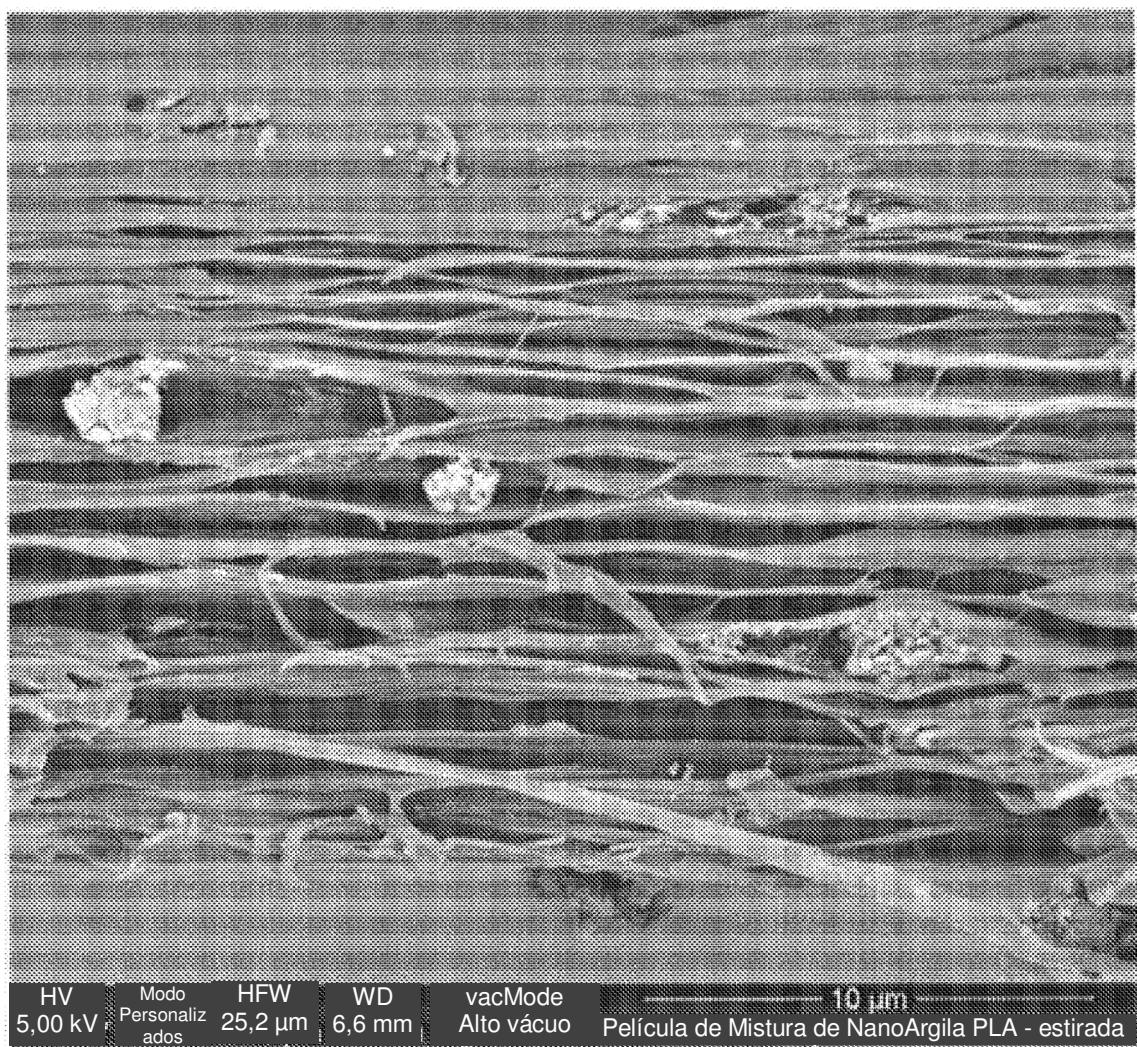
**FIG. 8**



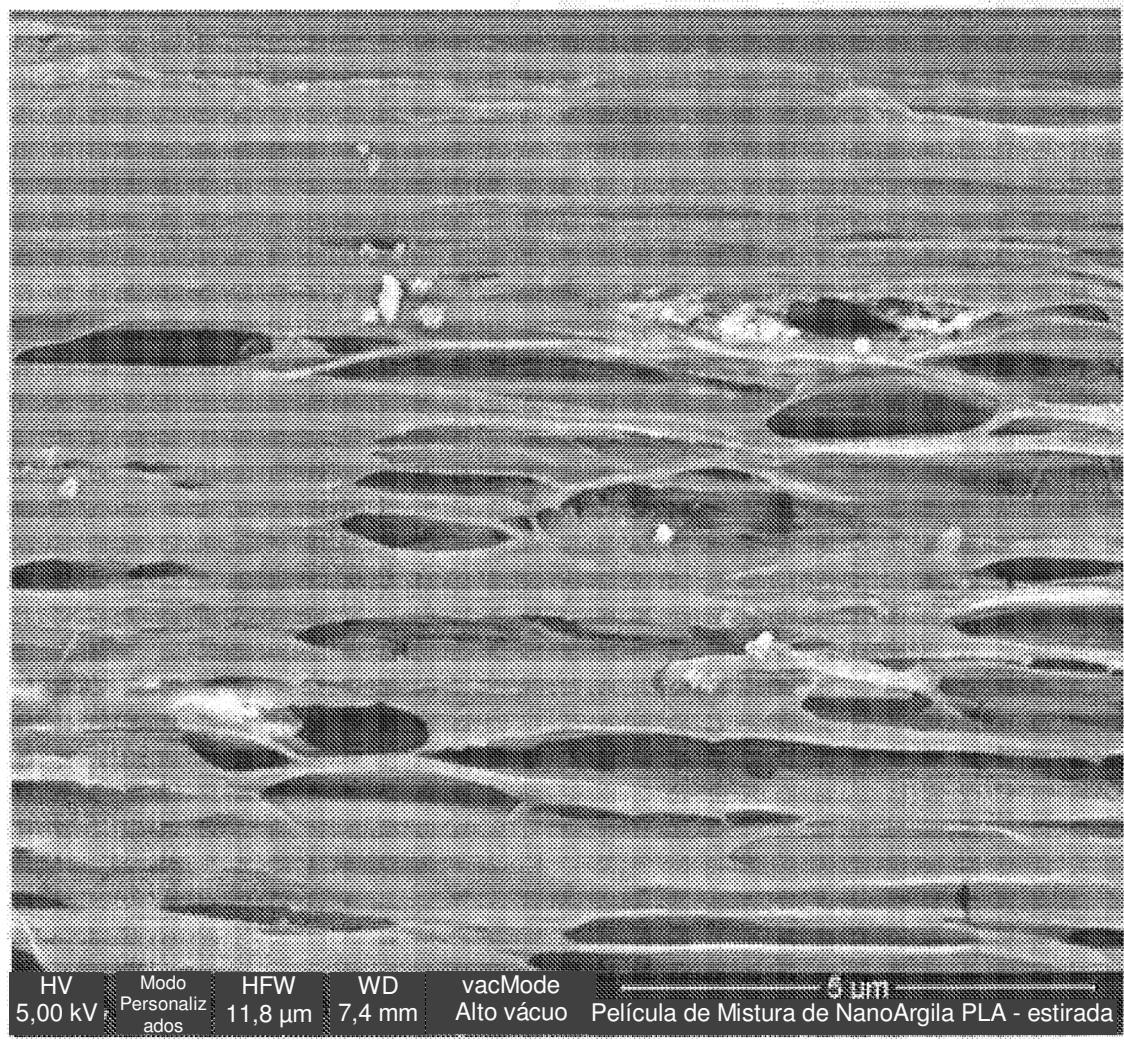
**FIG. 9**



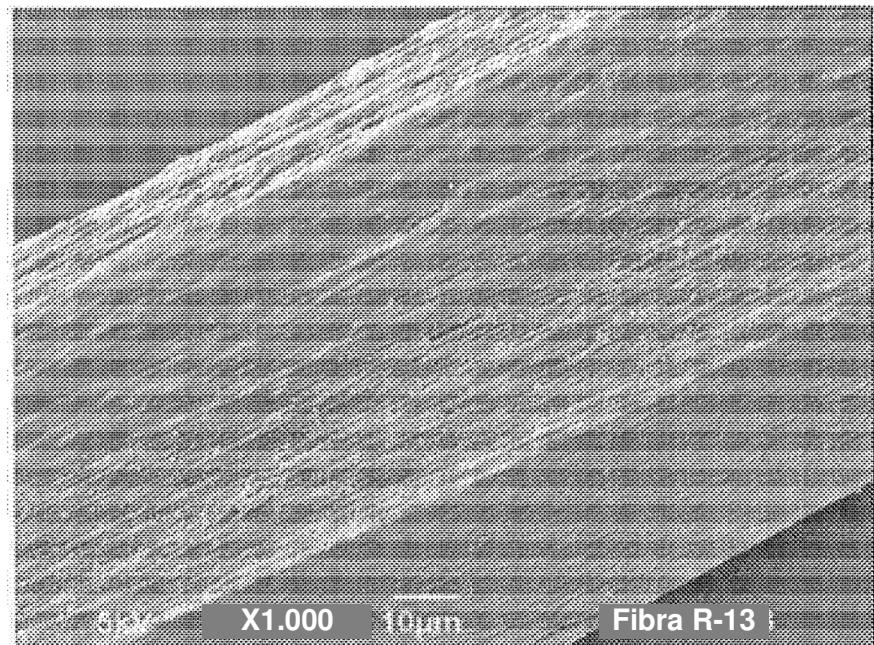
**FIG. 10**



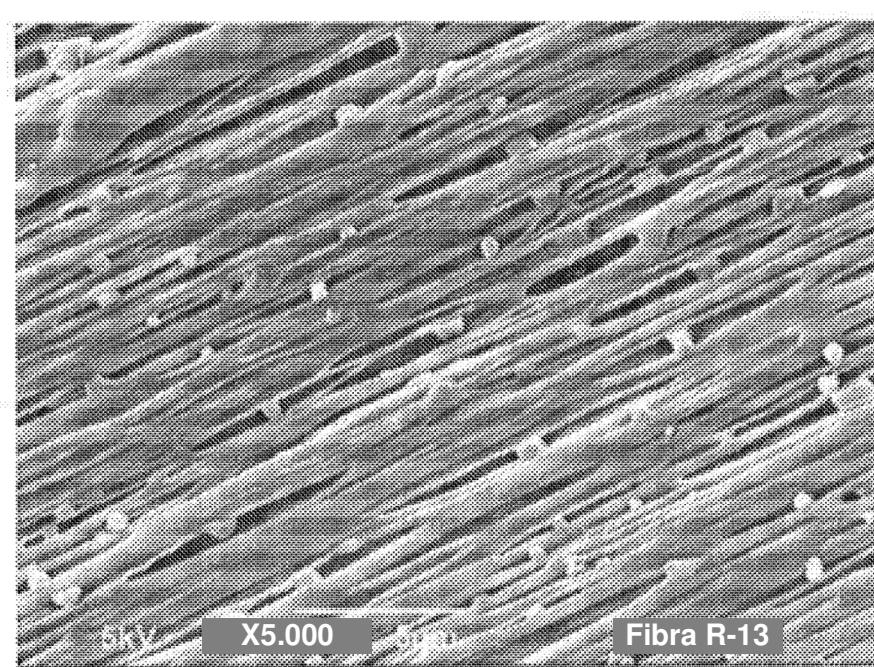
**FIG. 11**



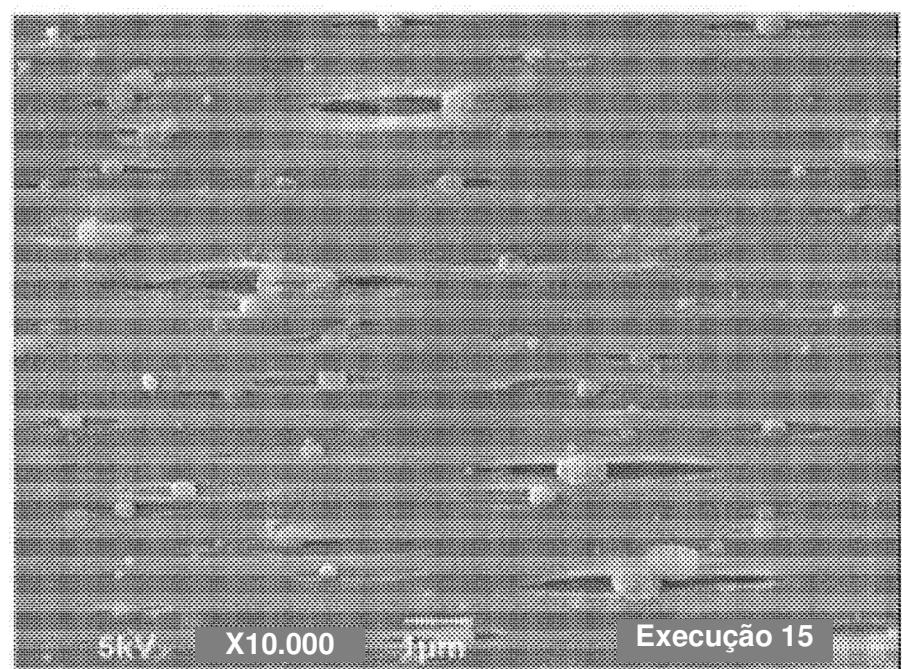
**FIG. 12**



**FIG. 13**



**FIG. 14**



**FIG. 15**