



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

**(21) PI 0717718-6 A2**



\* B R P I 0 7 1 7 7 1 8 A 2 \*

**(22) Data de Depósito: 30/11/2007**  
**(43) Data da Publicação: 22/10/2013**  
**(RPI 2233)**

**(51) Int.Cl.:**  
C08F 297/08  
C08L 1/00  
C08L 23/08  
C08L 53/00

**(54) Título:** "TECIDO ESTIRÁVEL CAPAZ DE SER  
SUBMETIDO A UM TRATAMENTO  
ANTIENRUGAMENTO E PEÇA DE VESTUÁRIO"

**(57) Resumo:**

**(30) Prioridade Unionista:** 30/11/2006 US 60/868,020

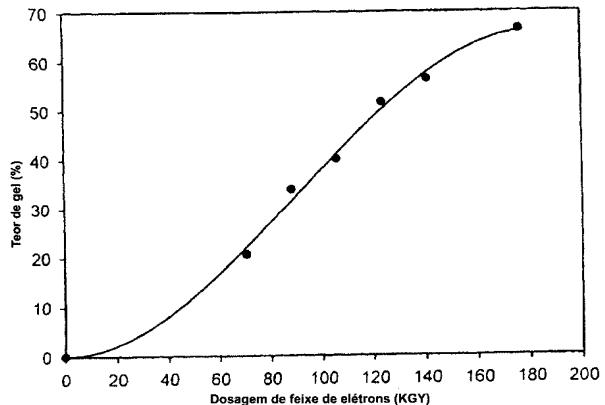
**(73) Titular(es):** DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

**(72) Inventor(es):** ALBERTO LORA LAMIA, HONGYU CHEN ,  
JERRY CHIEN TING WANG, SHIH-YAW LAI, TONG GAO, YUEN-  
YUEN D. CHIU

**(74) Procurador(es):** Antonio Mauricio Pedras Arnaud

**(86) Pedido Internacional:** PCT US2007086097 de  
30/11/2007

**(87) Publicação Internacional:** WO 2008/067538de  
05/06/2008



"TECIDO ESTIRÁVEL CAPAZ DE SER SUBMETIDO A UM TRATAMENTO ANTIENRUGAMENTO E PEÇA DE VESTUÁRIO".

Campo da invenção

A presente invenção refere-se a composições melhoradas 5 para tecidos estiráveis ("stretch") com resistência ao enrugamento.

Histórico da invenção

À medida que artigos têxteis, tais como tecido, roupas de cama e peças de vestuário são usados, surgem rugas em sua 10 superfície. No caso de peças de vestuário, particularmente peças à base de material celulósico, o uso e especialmente a lavagem gera enrugamento, resultando numa aparência geralmente indesejável. Para 15 remover as rugas, os consumidores das peças utilizam uma variedade de métodos inclusive o ferro de passar, prensa para roupas e secagem em tambor rotativo (máquina de secar) cuidadosamente monitorada. O enrugamento frequente e difícil leva à insatisfação por parte do consumidor. Os 20 fabricantes e designers de artigos têxteis tem procurado conferir aos artigos uma prensagem durável, para que assim se possa evitar o enrugamento e/ou remover rapidamente o enrugamento com esforço mínimo.

Os tratamento antienrugamento ("wrinkle-free") típicos 25 (também frequentemente designados revestimento em prensa permanente) incluem prover ligações de hidrogênio ou covalentes que não se degradem significativamente quando o tecido é lavado seguindo algum método, tipicamente lavagem à mão ou à máquina. Nesse sentido, as ligações 30 são permanentes e o tecido permanece relativamente livre de rugas durante sua vida útil. Os revestimentos típicos em prensa permanente com frequência envolvem a aplicação de um revestimento químico à superfície do tecido, ou seja, um artigo têxtil. Esses revestimentos geralmente incluem um agente reticulador e um catalisador de forma 35 tal que reticulações se formem entre o agente e um material, por exemplo, celulose, nas fibras. As reticulações não apenas proporcionam resistência ao

enrugamento, como também melhoram a estabilidade dimensional, aumentando a maciez do tecido e melhorando a retenção de vincos.

Os revestimentos químicos, que com frequência vem sendo usados para conferir resistência ao enrugamento a um artigo têxtil, são relativamente ásperos e inadequados para muitos tecidos. Existe, pois, uma necessidade constante de um tecido estirável que possa ser submetido ao tratamento antienrugamento.

10 Sumário da invenção

São aqui providos artigos têxteis compreendendo tecidos estiráveis ("stretch") que possuam uma combinação de propriedades desejáveis, incluindo uma ou mais das seguintes: estabilidade dimensional, propriedades de 15 termofixação, capacidade de resistência ao enrugamento, estirável em uma ou ambas as dimensões, capacidade de serem fabricados como artigos de vestuário que retenham vincos, que possuam resistência química, térmica e à abrasão, tenacidade, etc. Em um aspecto, tais tecidos 20 precisam suportar lavagem à mão ou à máquina, sem degradação significativa de uma ou mais das propriedades anteriormente mencionadas.

Tecido estirável ou composições para tecido "stretch" aqui providos possuem uma combinação balanceada de propriedades desejáveis. O tecido aqui provido é tipicamente um tecido "stretch" capaz de ser submetido a um tratamento antienrugamento. O tecido "stretch" aqui provido comprehende:

(A) um interpolímero de etileno/α-olefina, que possui uma 30 ou mais das seguintes características:

(1) um índice médio de blocos maior que zero e de cerca de até 1,0 e uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , superior a cerca de 1,3; ou

(2) pelo menos uma fração molecular que elui entre 40°C e 35 130°C quando fracionada utilizando TREF, caracterizada pelo fato de a fração ter um índice de blocos de pelo menos 0,5 e de cerca de até 1; ou

(3) um  $M_w/M_n$  de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão,  $T_m$ , em graus Celsius, e uma densidade,  $d$ , em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de  $T_m$  e  $d$  correspondem à relação:

5  $T_m \geq - 2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$ ; ou

(4) um  $M_w/M_n$  de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, sendo caracterizado por um calor de fusão,  $\Delta H$  em J/g e uma quantidade delta,  $\Delta T$ , em graus Celsius definida como a diferença de temperatura entre o pico DSC mais alto e o 10 pico CRYSTAF mais alto, onde os valores numéricos de  $\Delta T$  e  $\Delta H$  possuem as seguintes relações:

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81$$

para  $\Delta H$  maior que zero e até 130J/g,

$$\Delta T \geq 48^\circ\text{C} \text{ para } \Delta H \text{ maior que } 130\text{J/g,}$$

15 onde o pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF é de 30°C; ou

(5) uma recuperação elástica,  $Re$ , a 300 por cento de 20 deformação e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/α-olefina, e possui uma densidade,  $d$ , em gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos de  $Re$  e  $d$  satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ α-olefina é 25 substancialmente livre de uma fase reticulada:

$$Re > 1481 - 1629(d); \text{ ou}$$

(6) uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada utilizando TREF, sendo que a fração 30 possui um teor de comonômero molar pelo menos 5 por cento maior do que o de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, onde dito interpolímero de etileno aleatório comparável compreende o(s) mesmo(s) comonômero(s) e um índice de fusão, densidade e teor de 35 comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento daquele do interpolímero; ou

(7) um módulo de armazenamento a 25°C,  $G'(25^\circ\text{C})$  e um

módulo de armazenamento a 100°C,  $G'$  (100°C), sendo que a relação de  $G'$  (25°C) para  $G'$  (100°C) está na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 9:1; e

(B) pelo menos um outro material;

5 sendo que o tecido possui um estiramento ("stretch") de pelo menos 8 por cento, medido de acordo com ASTM D3107, e sendo que o tecido possui uma classificação de prensa permanente de pelo menos 3,0 após 5 lavagens utilizando AATCC-124 ou Marks e Spencer P134 após dito tecido ser  
10 submetido a um tratamento antienrugamento.

As características de interpolímero de etileno/α-olefina de (1) a (7) acima são apresentadas com respeito ao interpolímero de etileno/α-olefina antes de qualquer reticulação significativa, ou seja, antes da reticulação.

15 Os interpolímeros de etileno/α-olefina úteis na presente invenção podem ou não ser reticulados dependendo das propriedades desejadas. A utilização das características de (1) a (7) conforme medidas antes da reticulação, não pretende sugerir que o interpolímero deve ou não ser  
20 reticulado - mas antes que a característica é medida com respeito ao interpolímero sem reticulação significativa. A reticulação pode ou não alterar cada uma dessas propriedades, dependendo do polímero específico e do grau de reticulação.

25 Em certas concretizações, o interpolímero de etileno/α-olefina no tecido "stretch" aqui provido tem a forma de uma fibra elástica.

O outro material é com frequência selecionado do grupo consistindo dealgodão, fibra de linho, rami, rayon, 30 viscose, cânhamo, lã, seda, linho, bambu, tencel, viscose, angorá, poliéster, poliamida, polipropileno, outros materiais celulósicos, proteína ou fibras sintéticas, bem como misturas dos mesmos. Em uma concretização, o outro material compreende celulose, lã 35 ou suas misturas. Em uma concretização, o tecido é de malha ou de tear.

Breve descrição dos desenhos

A Figura 1 mostra a relação de ponto de fusão/densidade para os polímeros da invenção (representados por losangos) em comparação com os copolímeros aleatórios tradicionais (representados por círculos) e copolímeros Ziegler-Natta (representados por triângulos);

A Figura 2 mostra gráficos de DSC-CRYSTAF delta como função de Entalpia de Fusão DSC para diversos polímeros. Os losangos representam copolímeros de etileno/octeno aleatórios; os quadrados representam exemplos de polímero de 1-4; os triângulos representam os exemplos de polímero de 5-9; e os círculos representam os Exemplos de polímero de 10-19. Os símbolos "X" representam os Exemplos de polímero A\*-F\*;

A Figura 3 mostra o efeito de densidade sobre a recuperação elástica para películas não orientadas feitas de interpolímeros da invenção (representados pelos quadrados e círculos) e copolímeros tradicionais (representados pelos triângulos que são os diversos polímeros Dow AFFINITY®). Os quadrados representam copolímeros de etileno/buteno da invenção, e os círculos representam os copolímeros de etileno/octeno da invenção. A Figura 4 é um gráfico de teor de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno TREF fracionado versus temperatura de eluição TREF da fração para o polímero do Exemplo 5 (representado pelos círculos) e polímeros comparativos E e F (representados pelos símbolos "X"). Os losangos representam os copolímeros de etileno/octeno aleatórios convencionais;

A Figura 5 é um gráfico do teor de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno TREF fracionado versus temperatura de eluição TREF da fração para o polímero do Exemplo 5 (curva 1) e para o Comparativo F\* (curva 2). Os quadrados representam o Exemplo F\*; e os triângulos representam o Exemplo 5;

A Figura 6 é um gráfico do log de módulo de armazenamento como função de temperatura para copolímero de etileno/1-octeno comparativo (curva 2) e copolímero de

propileno/etileno (curva 3) e para dois copolímeros em bloco de etileno/1-octeno da invenção feitos com diferentes quantidades de agente de translado de cadeia (curvas 1);

- 5 A Figura 7 mostra um gráfico de TMA (1mm) versus módulo de flexão para alguns polímeros da invenção (representados pelos losangos) em comparação com alguns polímeros conhecidos. Os triângulos representam diversos polímeros DOW VERSIFY®; os círculos representam diversos copolímeros de etileno/estireno aleatórios; e os quadrados representam diversos polímeros Dow AFFINITY®; e  
10 A Figura 8 mostra um gráfico de radiação por feixe de elétrons versus reticulação percentual para um copolímero de olefina em bloco.

15 Descrição detalhada da invenção

Definições Gerais

"Polímero" significa um composto polimérico preparado polimerizando-se monômeros, sejam de tipo igual ou diferente. O termo genérico "polímero" abrange os termos  
20 "homopolímero", "copolímero", "terpolímero", bem como "interpolímero".

"Interpolímero" significa um polímero preparado através da polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico "interpolímero" inclui o  
25 termo "copolímero" (que é geralmente empregado para se referir a um polímero preparado a partir de dois monômeros diferentes) bem como o termo "terpolímero" (que é geralmente empregado para se referir a um polímero preparado a partir de três tipos diferentes de  
30 monômeros). Também abrange polímeros feitos através da polimerização de quatro ou mais tipos de monômeros.

O termo "interpolímero de etileno/α-olefina" geralmente refere-se a polímeros compreendendo etileno e uma α-olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono.

35 Preferivelmente, etileno compreende a maior parte da fração molar do polímero total, ou seja, o etileno compreende pelo menos cerca de 50 moles por cento do

polímero total. Mais preferivelmente, etileno compreende pelo menos cerca de 60 moles por cento, pelo menos cerca de 70 moles por cento, ou pelo menos cerca de 80 moles por cento, com o restante substancial do polímero total 5 compreendendo pelo menos um outro comonômero que é preferivelmente uma  $\alpha$ -olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Para muitos copolímeros de etileno/octeno, a composição preferida compreende um teor de etileno superior a cerca de 80 moles por cento do polímero total 10 e um teor de octeno de cerca de 10 a cerca de 15, preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 20 moles por cento do polímero total. Em algumas concretizações, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina não incluem aqueles produzidos com baixos rendimentos ou numa quantidade 15 menor ou como sub-produto de um processo químico. Embora os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina possam ser misturados com um ou mais polímeros, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina produzidos dessa forma são substancialmente puros e frequentemente compreendem um 20 componente principal do produto de reação de um processo de polimerização.

Os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina compreendem etileno e um ou mais comonômeros de  $\alpha$ -olefina copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizados 25 por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas que diferem quanto às propriedades químicas ou físicas. Ou seja, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina são interpolímeros em bloco, preferivelmente interpolímeros ou copolímeros em multibloco. Os termos "interpolímero" e "copolímero" são 30 usados na presente invenção reciprocamente. Em algumas concretizações, o copolímero em multibloco pode ser representado pela seguinte fórmula:

$(AB)_n$

35 onde n é pelo menos 1, preferivelmente um número inteiro maior que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ou maior. "A" representa um bloco ou

segmento duro e "B" representa um bloco ou segmento mole. Preferivelmente, As e Bs são ligados de forma substancialmente linear, ao contrário de uma forma substancialmente ramificada ou substancialmente na forma de estrela. Em outras concretizações, os blocos A e os blocos B são aleatoriamente distribuídos ao longo da cadeia polimérica. Em outras palavras, os copolímeros em bloco geralmente não possuem uma estrutura como segue:  
AAA-AA-BBB-BB

Em outras concretizações ainda, os copolímeros em bloco não possuem geralmente um terceiro tipo de bloco, que compreende diferentes comonômero(s). Em outras concretizações ainda, cada bloco A e bloco B possui monômeros ou comonômeros substancialmente aleatoriamente distribuídos dentro do bloco. Em outras palavras, nem o bloco A e nem o bloco B compreende dois ou mais sub-segmentos (ou sub-blocos) de composição distinta, tal como um segmento terminal, que possui uma composição substancialmente diferente da do restante do bloco.

Os polímeros em multibloco compreendem tipicamente diversas quantidades de segmentos "duros" e "moles". Segmentos "duros" referem-se a blocos de unidades polimerizadas em que o etileno está presente numa quantidade maior que cerca de 95 por cento em peso, e preferivelmente maior que cerca de 98 por cento em peso, com base no peso do polímero. Em outras palavras, o teor de comonômero (teor de monômeros que não etileno) nos segmentos duros é inferior a cerca de 5 por cento em peso, e preferivelmente inferior a cerca de 2 por cento em peso, com base no peso do polímero. Em algumas concretizações, os segmentos duros compreendem todo ou substancialmente todo o etileno. Segmentos "moles", por outro lado, referem-se a blocos de unidades polimerizadas nos quais o teor de comonômero (teor de monômeros que não etileno) é maior que cerca de 5 por cento em peso, preferivelmente maior que cerca de 8 por cento em peso, maior que cerca de 10 por cento em peso ou maior que

cerca de 15 por cento em peso, com base no peso do polímero. Em algumas concretizações, o teor de comonômero nos segmentos moles pode ser maior que cerca de 20 por cento em peso, maior que cerca de 25 por cento em peso, 5 maior que cerca de 30 por cento em peso, maior que cerca de 35 por cento em peso, maior que cerca de 40 por cento em peso, maior que cerca de 45 por cento em peso, maior que cerca de 50 por cento em peso, ou maior que cerca de 60 por cento em peso.

10 Os segmentos moles podem estar frequentemente presentes num interpolímero em bloco de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 99 por cento em peso do peso total do interpolímero em bloco, preferivelmente de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 95 por cento em peso, de cerca 15 de 10 por cento em peso a cerca de 90 por cento em peso, de cerca de 15 por cento em peso a cerca de 85 por cento em peso, de cerca de 20 por cento em peso a cerca de 80 por cento em peso, de cerca de 25 por cento em peso a cerca de 75 por cento em peso, de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 70 por cento em peso, de cerca de 35 por cento em peso a cerca de 65 por cento em peso, de cerca de 40 por cento em peso a cerca de 60 por cento em peso, ou de cerca de 45 por cento em peso a cerca de 55 por cento em peso do peso total do interpolímero em 20 bloco. Ao contrário, os segmentos duros podem estar presentes em faixas similares. A porcentagem em peso de segmento mole e a porcentagem em peso de segmento duro pode ser calculada com base nos dados obtidos de DSC ou 25 NMR. Tais métodos e cálculos são descritos num Pedido de Patente Americana concomitantemente depositado No. série 30 11/376.835, Documento de Procurador No. 385063-999558, intitulada "Ethylene/α-Olefin Block Interpolymers", depositada em 15 de março de 2006, em nome de Colin L.P.Shan, Lonnie Hazlitt, et.al. e cedido à Dow Global 35 Technologies Inc., cuja descrição foi aqui incorporada por referência em sua totalidade.

O termo "cristalino", quando empregado, refere-se a um

polímero que possui uma transição de primeira ordem ou ponto de fusão cristalina ( $T_m$ ) conforme determinado por calorimetria diferencial exploratória (DSC) ou técnica equivalente. O termo pode ser usado reciprocamente com o 5 termo "semicristalino". O termo "amorfo" refere-se a um polímero sem um ponto de fusão cristalina, conforme determinado por calorimetria diferencial exploratória (DSC) ou técnica equivalente.

O termo "copolímero em multibloco" ou "copolímero 10 segmentado" refere-se a um polímero compreendendo duas ou mais regiões ou segmentos quimicamente distintos (designados "blocos") preferivelmente unidos de forma linear, ou seja, um polímero compreendendo unidades quimicamente diferenciadas que são unidas extremidade-a- 15 extremidade com respeito à funcionalidade etilênica funcionalizada, em vez de em forma pendente ou enxertada. Numa concretização preferida, os blocos diferem na quantidade ou tipo de comonômero neles incorporado, na densidade, na quantidade de cristalinidade, no tamanho do 20 cristalito atribuível a um polímero de tal composição, no tipo ou grau de taticidade (isotática ou syndiotática), regio-regularidade ou regio-irregularidade, na quantidade de ramificação, incluindo a ramificação de cadeia longa ou hiper-ramificação, na homogeneidade ou em qualquer 25 propriedade física ou química. Os copolímeros em multibloco são caracterizados por distribuições típicas tanto do índice de polidispersidade (PDI ou  $M_w/M_n$ ), distribuição de extensão de bloco, como da distribuição de número de blocos devido ao processo típico de 30 fabricação dos copolímeros. Mais especificamente, quando produzidos num processo contínuo, os polímeros desejavelmente possuem PDI de 1,7 a 2,9, preferivelmente de 1,8 a 2,5, mais preferivelmente de 1,8 a 2,2 e o mais preferivelmente de 1,8 a 2,1. Quando produzidos num 35 processo de batelada ou semibatelada, os polímeros possuem PDI de 1,0 a 2,9, preferivelmente de 1,3 a 2,5, mais preferivelmente de 1,4 a 2,0 e o mais

preferivelmente de 1,4 a 1,8.

Na descrição a seguir, todos os números descritos na presente invenção são valores aproximados, independentemente se a palavra "cerca de" ou "aproximado" for utilizada em relação aos mesmos. Eles podem variar em 1 por cento, 2 por cento, 5 por cento, ou às vezes, 10 a 20 por cento. Sempre que uma faixa numérica com um limite inferior,  $R^L$  e um limite superior,  $R^U$ , for descrita, qualquer número enquadrado na faixa é especificamente descrito. Em especial, os números seguintes dentro da faixa são especificamente descritos:  $R=R^L+k*(R^U-R^L)$ , onde  $k$  é uma variável variando de 1 por cento a 100 por cento com um incremento de 1 por cento, ou seja,  $k$  é 1 por cento, 2 por cento, 3 por cento, 4 por cento, 5 por cento...50 por cento, 51 por cento, 52 por cento..., 95 por cento, 96 por cento, 97 por cento, 98 por cento, 99 por cento, ou 100 por cento. Além disso, qualquer faixa numérica definida por dois números  $R$ , conforme definida acima, é também especificamente descrita.

(A) Interpolímeros de Etileno/α-Olefina

Os interpolímeros de etileno/α-olefina utilizados nas concretizações da invenção (também designado "interpolímero da invenção" ou "polímero da invenção") compreendem etileno e um ou mais comonômeros de α-olefina copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizados por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), preferivelmente um copolímero em multibloco. Os interpolímeros de etileno/α-olefina são caracterizados por um ou mais dos aspectos descritos abaixo.

Num aspecto, os interpolímeros de etileno/α-olefina utilizados nas concretizações da invenção possuem um  $M_w/M_n$  de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e pelo menos um ponto de fusão,  $T_m$ , em graus Celsius, e densidade,  $d$ , em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos das variáveis correspondem à seguinte relação:

$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$ , e preferivelmente  
 $T_m \geq -6288,1 + 13141(d) - 6720,3(d)^2$ , e mais preferivelmente  
 $T_m > 858,91 - 1825,3(d) + 1112,8(d)^2$ .

5 Tal relação ponto de fusão/densidade é ilustrada na Figura 1. Ao contrário dos copolímeros aleatórios tradicionais de etileno/α-olefina cujos pontos de fusão diminuem com densidades decrescentes, os interpolímeros da invenção (representados por losangos) exibem pontos de fusão substancialmente independentes da densidade, especialmente quando a densidade situa-se entre cerca de 0,87 g/cc a cerca de 0,95 g/cc. Por exemplo, o ponto de fusão de tais polímeros estão na faixa de cerca de 110°C a cerca de 130°C, quando a densidade varia de 0,875g/cc a 15 cerca de 0,945 g/cc. Em algumas concretizações, o ponto de fusão de tais polímeros está na faixa de cerca de 115°C a cerca de 125°C, quando a densidade varia de 0,875 g/cc a cerca de 0,945 g/cc.

20 Em outro aspecto, os interpolímeros de etileno/α-olefina compreendem, na forma polimerizada, etileno e uma ou mais α-olefinas e são caracterizados por uma  $\Delta T$ , em graus Celsius, definida como a temperatura para o pico mais alto de Calorimetria Diferencial Exploratória ("DSC") menos a temperatura para o pico de Fracionamento por 25 Análise de Cristalização ("CRYSTAF") e um calor de fusão em J/g,  $\Delta T$  e  $\Delta H$  satisfazem as seguintes relações:

$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81$ , e preferivelmente

$\Delta T \geq 0,1299(\Delta H) + 64,38$ , e mais preferivelmente,

$\Delta T \geq 0,1299(\Delta H) + 65,95$ ,

30 para  $\Delta H$  até 130 J/g. Além disso,  $\Delta T$  é igual a ou maior que 48°C para  $\Delta H$  maior que 130 J/g. O pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo (ou seja, o pico deve representar pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo) e se menos 35 de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF é de 30°C, e  $\Delta H$  é o valor numérico do calor de fusão em J/g. Mais

preferivelmente, o pico CRYSTAF mais alto contém pelo menos 10 por cento do polímero cumulativo. A Figura 2 mostra os dados plotados para os polímeros da invenção bem como os exemplos comparativos. As áreas de pico integrado e as temperaturas de pico são calculadas através do programa de desenho computadorizado fornecido pelo fabricante do instrumento. A linha diagonal mostrada para os polímeros comparativos de etileno octeno aleatórios corresponde à equação  $\Delta T = -0,1299 (\Delta H) + 62,81$ .

Em outro aspecto ainda, os interpolímeros de etileno/α-olefina possuem uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionados utilizando Fracionamento por Eluição e Elevação de Temperatura ("TREF"), caracterizado pelo fato de dita fração ter um teor de comonômero molar maior, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior do que o de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o interpolímero de etileno aleatório comparável contém o(s) mesmo(s) comonômero(s) e possui um índice de fusão, densidade e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento da do interpolímero em bloco. Preferivelmente, o  $M_w/M_n$  do interpolímero comparável está também na faixa de 10 por cento daquele do interpolímero em bloco e/ou o interpolímero comparável possui o teor de comonômero total na faixa de 10 por cento em peso daquele do interpolímero em bloco.

Em outro aspecto ainda, os interpolímeros de etileno/α-olefina são caracterizados por uma recuperação elástica,  $Re$ , em percentual a 300 por cento de deformação, e 1 ciclo medido numa película moldada a compressão de um interpolímero de etileno/α-olefina, e possui uma densidade,  $d$ , em gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos de  $Re$  e  $d$  satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/α-olefina é substancialmente isento de uma fase reticulada:

$Re > 1481-1629(d)$ ; e preferivelmente  
 $Re \geq 1491-1629(d)$ ; e mais preferivelmente  
 $Re \geq 1501-1629(d)$ ; e ainda mais preferivelmente  
 $Re \geq 1511-1629(d)$ .

5 A Figura 3 mostra o efeito da densidade sobre a recuperação elástica para películas não orientadas feitas com certos interpolímeros da invenções e copolímeros aleatórios tradicionais. Para a mesma densidade, os interpolímeros da invenção possuem recuperações elásticas 10 substancialmente mais altas.

Em algumas concretizações, os interpolímeros de etileno/α-olefina possuem uma resistência à tração acima de 10 MPa, preferivelmente uma resistência à tração  $\geq 11$  MPa, mais preferivelmente uma resistência à tração  $\geq 13$  15 MPa e/ou um alongamento na ruptura de pelo menos 600 por cento, mais preferivelmente de pelo menos 700 por cento, altamente preferivelmente de pelo menos 800 por cento, e o mais altamente preferivelmente de pelo menos 900 por cento a uma taxa de separação de cruzeta de 11 cm/minuto.

20 Em outras concretizações, os interpolímeros de etileno/α-olefina possuem (1) um relação de módulo de armazenamento,  $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$ , de 1 a 50, preferivelmente de 1 a 20, mais preferivelmente de 1 a 10; e/ou (2) uma deformação permanente à compressão a 25  $70^\circ\text{C}$  inferior a 80 por cento, preferivelmente inferior a 70 por cento, especialmente inferior a 60 por cento, inferior a 50 por cento, ou inferior a 40 por cento, até uma deformação permanente à compressão de 0 por cento.

30 Em outras concretizações ainda, os interpolímeros de etileno/α-olefina possuem uma deformação permanente à compressão a  $70^\circ\text{C}$  inferior a 80 por cento, inferior a 70 por cento, inferior a 60 por cento, ou inferior a 50 por cento. Preferivelmente, a deformação permanente à compressão a  $70^\circ\text{C}$  dos interpolímeros é inferior a 40 por cento, inferior a 30 por cento, inferior a 20 por cento, e pode chegar até cerca de 0 por cento.

35 Em algumas concretizações, os interpolímeros de

etileno/α-olefina possuem um calor de fusão inferior a 85 J/g e/ou uma resistência de blocagem de pelotas igual ou inferior a 100 libras/pé quadrado (4800 Pa), preferivelmente igual ou inferior a 50 libras/pé quadrado (2400 Pa), especialmente igual ou inferior a 5 libras/pé quadrado (240 Pa) e tão baixa quanto 0 libras/pé quadrado (0 Pa).

Em outras concretizações, os interpolímeros de etileno/α-olefina compreendem, na forma polimerizada, pelo menos 50 moles por cento de etileno e uma deformação permanente à compressão a 70°C inferior a 80 por cento, preferivelmente inferior a 70 por cento ou inferior a 60 por cento, o mais preferivelmente inferior a 40 a 50 por cento e até próximo de zero por cento.

Em algumas concretizações, os copolímeros em multibloco possuem um PDI que se ajusta a uma distribuição Schultz-Flory em vez de uma distribuição Poisson. Os copolímeros são ainda caracterizados por terem tanto uma distribuição polidispersa de bloco como uma distribuição polidispersa de tamanhos de bloco e possuindo uma distribuição mais provável de extensões de bloco. Copolímeros em multibloco preferidos são os que contém 4 ou mais blocos ou segmentos, incluindo os blocos terminais. Mais preferivelmente, os copolímeros incluem pelo menos 5, 10 ou 20 blocos ou segmentos incluindo os blocos terminais.

O teor de comonômero pode ser medido utilizando-se qualquer técnica apropriada, com técnicas baseadas em espectroscopia por ressonância magnética nuclear ("NMR") sendo preferidas. Além disso, para polímeros ou misturas de polímeros que possuem curvas TREF relativamente amplas, o polímero desejavelmente é primeiramente fracionado utilizando-se TREF em frações, cada qual tendo uma faixa de temperatura eluída de 10°C ou menos. Ou seja, cada fração eluída possui uma janela de temperatura de coleta de 10°C ou menos. Ao utilizar essa técnica, ditos interpolímeros em bloco possuem pelo menos uma tal fração com um teor de comonômero molar mais alto do que a

fração correspondente do interpolímero comparável.

Em outro aspecto, o polímero da invenção é um interpolímero de olefina, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizados por blocos múltiplos (ou seja, pelo menos dois blocos), ou segmentos de duas ou mais unidades de monômero polimerizado que diferem quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), o mais preferivelmente um copolímero em multibloco, dito interpolímero em bloco tendo um pico (porém não apenas uma fração molecular) que elui entre 40°C e 130°C (porém sem coleta e/ou isolamento de frações individuais), caracterizado pelo fato de dito pico possuir um teor de comonômero avaliado por espectroscopia infravermelha quando expandido utilizando-se um cálculo de área de largura máxima/metade do máximo (FWHM), possuir um teor de comonômero molar médio maior, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior do que o de um pico de interpolímero de etileno aleatório comparável à mesma temperatura de eluição e expandido utilizando um cálculo de área de largura máxima/metade do máximo (FWHM), onde dito interpolímero de etileno aleatório comparável possui o mesmo(s) comonômero(s) e um índice de fusão, densidade, e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento em relação ao interpolímero em bloco. Preferivelmente, o  $M_w/M_n$  do interpolímero comparável situa-se também na faixa de 10 por cento do interpolímero em bloco e/ou o interpolímero comparável possui um teor de comonômero total na faixa de 10 por cento em peso do interpolímero em bloco. O cálculo de largura máxima/metade do máximo (FWHM) é baseado na relação de área de resposta de metila para metileno  $[\text{CH}_3/\text{CH}_2]$  do detector infravermelho ATREF, sendo que o pico mais alto é identificado a partir da linha de base, sendo então determinada a área FWHM. Para uma distribuição medida utilizando um pico ATREF, a área FWHM

é definida como a área sob a curva entre  $T_1$  e  $T_2$ , onde  $T_1$  e  $T_2$  são pontos determinados, à esquerda e à direita do pico ATREF, dividindo-se a altura de pico por dois, e então traçando-se uma linha horizontal à linha de base, 5 que intersecta as porções à esquerda e à direita da curva ATREF. Uma curva de calibração para o teor de comonômero é feita utilizando-se copolímeros de etileno/α-olefina aleatórios, plotando-se o teor de comonômero de NMR versus relação de área FWHM do pico TREF. Para esse 10 método infravermelho, a curva de calibração é gerada para o mesmo tipo de comonômero de interesse. O teor de comonômero de pico TREF do polímero da invenção pode ser determinado fazendo-se referência a essa curva de calibração utilizando sua relação de área FWHM de 15 metila:metileno  $[\text{CH}_3/\text{CH}_2]$  do pico TREF.

O teor de comonômero pode ser medido utilizando-se qualquer técnica apropriada, com técnicas baseadas em espectroscopia por ressonância magnética nuclear (NMR) sendo preferidas. Ao usar essa técnica, ditos 20 interpolímeros em bloco possuem teor de comonômero molar mais alto do que um interpolímero correspondente comparável.

Preferivelmente, para interpolímeros de etileno e 1-octeno, o interpolímero em bloco possui um teor de 25 comonômero da fração TREF eluindo entre 40 e 130°C maior ou igual à quantidade  $(-0,2013)T + 20,07$ , mais preferivelmente maior ou igual à quantidade  $(-0,2013)T+21,07$ , onde  $T$  é o valor numérico da temperatura de eluição de pico da fração TREF sendo 30 comparado, medido em °C.

A Figura 4 descreve graficamente uma concretização dos interpolímeros em bloco de etileno e 1-octeno onde um gráfico do teor de comonômero versus temperatura de eluição TREF para diversos interpolímeros de etileno/1-octeno comparáveis (copolímeros aleatórios) são ajustados 35 a uma linha representando  $(-0,2013)T + 20,07$  (linha cheia). A linha para a equação  $(-0,2013)T + 21,07$  é

representada por uma linha pontilhada. Também são representados os teores de comonômero para frações de diversos interpolímeros de etileno/1-octeno em bloco da invenção (copolímeros em multibloco). Todos as frações de 5 interpolímero em bloco possuem teor de 1-octeno significativamente mais alto do que qualquer linha a temperaturas de eluição equivalentes. Esse resultado é característico do interpolímero da invenção e acredita-se que seja devido à presença de blocos diferenciados nas 10 cadeias poliméricas, de natureza tanto cristalina como amorfa.

A Figura 5 mostra graficamente a curva TREF e os teores de comonômero de frações de polímero para o Exemplo 5 e o Comparativo F a ser discutido abaixo. O pico eluindo de 15 40 para 130°C, preferivelmente de 60°C a 95°C para ambos os polímeros é fracionado em três partes, cada parte eluindo numa faixa de temperatura inferior a 10°C. Os dados reais para o Exemplo 5 são representados por triângulos. O habilitado na técnica pode apreciar que uma 20 curva de calibração apropriada pode ser construída para interpolímeros contendo comonômeros diferentes e uma linha usada como comparação ajustada aos valores TREF obtidos de interpolímeros comparativos dos mesmos monômeros, preferivelmente copolímeros aleatórios 25 preparados utilizando metalloceno ou outra composição catalisadora homogênea. Os interpolímeros da invenção são caracterizados por um teor de comonômero molar maior que o valor determinado a partir da curva de calibração à mesma temperatura de eluição TREF, preferivelmente pelo 30 menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior.

Além dos aspectos e propriedades acima citados, os polímeros da invenção podem ser caracterizados por uma ou mais características adicionais. Num aspecto, o polímero 35 da invenção é um interpolímero de olefina, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada,

caracterizados por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas que diferem quanto às propriedades químicas ou físicas (interpómero em bloco), o mais preferivelmente um copolímero em 5 multibloco, dito interpómero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionada utilizando incrementos de TREF, caracterizado pelo fato de dita fração ter um teor de comonômero molar mais alto, preferivelmente pelo menos 5 por cento mais alto, mais 10 preferivelmente pelo menos 10, 15, 20 ou 25 por cento mais alto, do que o de uma fração de interpómero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que dito interpómero de etileno aleatório comparável compreende o(s) mesmo(s) 15 comonômero(s), preferivelmente é o(s) mesmo(s) comonômero(s), e um índice de fusão, densidade, e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento da do interpómero em bloco. Preferivelmente, o  $M_w/M_n$  do interpómero comparável está 20 também na faixa de 10 por cento em relação à do interpómero em bloco e/ou o interpómero comparável possui um teor de comonômero total na faixa de 10 por cento em peso da do interpómero em bloco. Preferivelmente, os interpómeros acima são 25 interpómeros de etileno e pelo menos uma α-olefina, especialmente os interpómeros tendo uma densidade de polímero total de cerca de 0,855 a cerca de 0,935 g/cm<sup>3</sup>, e mais especialmente para polímeros tendo mais de cerca de 1 mol por cento de comonômero, o interpómero em 30 bloco possui um teor de comonômero da fração TREF eluindo entre 40 e 130°C maior ou igual à quantidade (-0,1356) T+13,89, mais preferivelmente maior ou igual à quantidade (-0,1356) T+14,93, e o mais preferivelmente maior ou igual à quantidade (-0,2013) T+21,07, onde T é o valor numérico 35 da temperatura de eluição de pico da fração TREF sendo comparado, medido em °C. Preferivelmente, para os interpómeros acima de etileno

e pelo menos uma alfa-olefina, especialmente aqueles interpolímeros que possuem uma densidade de polímero total de cerca de 0,855 a cerca de 0,935 g/cm<sup>3</sup>, e mais especialmente para os polímeros que possuem mais que 5 cerca de 1 mol por cento de comonômero, o interpolímero em bloco possui um teor de comonômero da fração TREF eluindo entre 40 e 130°C maior ou igual à quantidade (-0,2013)T+20,07), mais preferivelmente maior ou igual à quantidade (-0,2013)T+21,07, onde T é o valor numérico da 10 temperatura de eluição de pico da fração TREF sendo comparado, medido em °C.

Em outro aspecto ainda, o polímero da invenção é um interpolímero olefínico, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na 15 forma polimerizada, caracterizado por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), o mais preferivelmente um copolímero em multibloco, dito 20 interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionado utilizando incrementos de TREF, caracterizado pelo fato de que toda fração com um teor de comonômero de pelo menos cerca de 6 moles por cento possui um ponto de fusão maior que cerca 25 de 100°C. Para as frações que possuem um teor de comonômero de cerca de 3 moles por cento a cerca de 6 moles por cento, toda fração tem um ponto de fusão DSC de cerca de 110°C ou maior. Mais preferivelmente, ditas frações de polímero, tendo pelo menos 1 mol por cento de 30 comonômero, possui um ponto de fusão DSC que corresponde à equação:

$$T_m \geq (-5,5926) (\text{mol por cento de comonômero na fração}) + 135,90$$

Em outro aspecto ainda, o polímero da invenção é um 35 interpolímero olefínico preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizado por múltiplos blocos ou

segmentos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas que diferem quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), o mais preferivelmente um copolímero em multibloco, dito 5 interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionado utilizando-se incrementos de TREF, caracterizado pelo fato de que toda fração que tiver uma temperatura de eluição ATREF maior ou igual a cerca de 76°C, possui uma entalpia de fusão 10 (calor de fusão) medida por DSC, correspondente à equação:

Calor de fusão (J/g)  $\leq$  (3,1718) (temperatura de eluição ATREF em Celsius) - 136,58.

Os interpolímeros em bloco da invenção possuem uma fração 15 molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionados utilizando-se incrementos TREF, caracterizado pelo fato de que toda fração que tenha uma temperatura de eluição ATREF entre 40°C e inferior a cerca de 76°C, possui uma entalpia de fusão (calor de fusão) medida por DSC, 20 correspondente à equação:

Calor de fusão (J/g)  $\leq$  (1,1312) (temperatura de eluição ATREF em Celsius) - 22,97.

Medição através de Detector Infravermelho de Composição de Comonômero de Pico ATREF

25 A composição de comonômero do pico ATREF pode ser medida utilizando-se um detector infravermelho da Polymer Char, Valênciia, Espanha (<http://www.polymerchar.com/>).

O "modo de composição" do detector é equipado com um 30 sensor de medição ( $\text{CH}_2$ ) e sensor de composição ( $\text{CH}_3$ ) que são filtros de infravermelho de banda estreita fixa na região de 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ . O sensor de medição detecta os carbonos de metíleno ( $\text{CH}_2$ ) no polímero (que diretamente refere-se à concentração de polímero em solução) enquanto o sensor de composição detecta os grupos metila ( $\text{CH}_3$ ) do 35 polímero. A relação matemática do sinal de composição ( $\text{CH}_3$ ) dividido pelo sinal de medição ( $\text{CH}_2$ ) é sensível ao teor de comonômero do polímero medido em solução e sua

resposta é calibrada com padrões de copolímero de etileno alfa-olefínicos conhecidos.

O detector quando utilizado com instrumento ATREF provê tanto um resposta ao sinal de concentração ( $\text{CH}_2$ ) como de composição ( $\text{CH}_3$ ) do polímero eluído durante o processo ATREF. Uma calibração específica de polímero pode ser criada medindo-se a relação de área do  $\text{CH}_3$  para  $\text{CH}_2$  para os polímeros com teor de comonômero conhecido (preferivelmente medido através de NMR). O teor de comonômero de um pico ATREF de um polímero pode ser avaliado aplicando-se a calibração de referência da relação das áreas para a resposta individual de  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  (ou seja, a relação de área  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  versus o teor de comonômero).

A área dos picos pode ser calculada utilizando-se um cálculo de largura máxima/metade do máximo (FWHM) após aplicar as linhas de referência apropriadas para integrar as respostas individuais ao sinal do cromatograma TREF. O cálculo de largura máxima/metade do máximo baseia-se na relação da área de resposta de metila para metileno [ $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ ] do detector infravermelho ATREF, onde o pico mais alto é identificado a partir da linha de base, e então a área FWHM é determinada. Para uma distribuição medida utilizando um pico ATREF, a área FWHM é definida como a área sob a curva entre  $T_1$  e  $T_2$ , onde  $T_1$  e  $T_2$  são pontos determinados, à esquerda e à direita do pico ATREF, dividindo a altura do pico por dois, e então traçando-se uma linha horizontal à linha de base, que intersecta as porções à esquerda e à direita da curva ATREF.

A aplicação de espectroscopia infravermelha para medir o teor de comonômero em polímeros nesse método ATREF-infravermelho é, em princípio, similar à dos sistemas GPC/FTIR, conforme descrito nas seguintes referências: Markovich, Ronald P.; Hazlitt, Lonnie G.; Smith, Linley; "Development of gel-permeation chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy for characterization of

ethylene-based polyolefin copolymers". Polymeric Materials Science and Engineering (1991), 65, 98-100; e Deslauriers, P.J.; Rohlfing, D.C., Shieh, E.T.; "Quantifying short chain branching microstructures in 5 ethylene-1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR)", Polymer (2002), 43, 59-170, ambos aqui incorporados por referência em sua totalidade. Em outras concretizações, o interpolímero de etileno/α-olefina da invenção é caracterizado por um índice médio 10 de bloco, ABI, maior que zero e até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , maior que cerca de 1,3. O índice médio de bloco, ABI, é a média em peso do índice de bloco ("BI") para cada uma das frações obtidas 15 em TREF preparatório de 20°C a 110°C, com um incremento de 5°C:

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

onde  $BI_i$  é o índice de bloco para a fração  $i$ th do 20 interpolímero de etileno/α-olefina da invenção obtido em TREF preparatório, e  $w_i$  é a porcentagem em peso da fração  $i$ th.

Para cada fração de polímero, BI é definido por uma das seguintes equações (ambas dando o mesmo valor BI):

$$BI = \frac{1/T_x - 1/T_{x0}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \text{ ou } BI = -\frac{\ln P_x - \ln P_{x0}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

onde  $T_x$  é a temperatura de eluição TREF para a fração  $i$ th (preferivelmente expressa em Kelvin),  $P_x$  é a fração molar 25 de etileno para a fração  $i$ th, que pode ser medida através de NMR ou IR conforme descrito acima.  $P_{AB}$  é a fração molar de etileno do interpolímero de etileno/α-olefina total (antes do fracionamento), que também pode ser medida através de NMR ou IR.  $T_A$  e  $P_A$  são a temperatura de eluição ATREF e a fração molar de etileno para "segmentos duros" puros (que referem-se aos segmentos cristalinos do 30 interpolímero). Como uma aproximação de primeira ordem,

os valores de  $T_A$  e  $P_A$  são ajustados àqueles para homopolímero de polietileno de alta densidade, se os valores reais para os "segmentos duros" não estiverem disponíveis. Para os cálculos aqui efetuados,  $T_A$  é de 5  $372^\circ\text{K}$ ,  $P_A$  é 1.

$T_{AB}$  é a temperatura ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma fração molar de etileno de  $P_{AB}$ .  $T_{AB}$  pode ser calculado com base na seguinte equação:

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

10 onde  $\alpha$  e  $\beta$  são duas constantes que podem ser determinadas através de calibração utilizando diversos copolímeros de etileno aleatórios conhecidos. Deve-se observar que  $\alpha$  e  $\beta$  podem variar de instrumento para instrumento. Além disso, pode ser necessária a criação de uma curva de 15 calibração própria com a composição polimérica de interesse e também numa faixa de peso molecular similar como frações. Há um leve efeito de peso molecular. Se a curva de calibração for obtida de faixas de peso molecular similares, tal efeito será essencialmente 20 desprezível. Em algumas concretizações, os copolímeros de etileno aleatórios satisfazem a seguinte relação:

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

25  $T_{x0}$  é a temperatura ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma fração molar de etileno de  $P_x$ .  $T_{x0}$  pode ser calculado a partir de  $\ln P_x = \alpha/T_{x0} + \beta$ . Ao contrário,  $P_{x0}$  é a fração molar de etileno para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma temperatura ATREF de  $T_x$ , que pode ser calculada a partir de  $\ln P_{x0} = \alpha/T_x + \beta$ .

30 Uma vez obtido o índice de bloco (BI) para cada fração TREF preparatória, o índice médio de bloco em peso, ABI, para o polímero total pode ser calculado. Em algumas concretizações, o ABI é maior que zero, porém menor que cerca de 0,3 ou de cerca de 0,1 a cerca de 0,3. Em outras 35 concretizações, o ABI é maior que cerca de 0,3 e de cerca de até 1,0. Preferivelmente, o ABI deve estar na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 0,7, de cerca de 0,5 a cerca de

0,7, ou de cerca de 0,6 a cerca de 0,9. Em algumas concretizações, o ABI está na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 0,9, de cerca de 0,3 a cerca de 0,8, ou de cerca de 0,3 a cerca de 0,7, de cerca de 0,3 a cerca de 0,6, de 5 cerca de 0,3 a cerca de 0,5, ou de cerca de 0,3 a cerca de 0,4. Em outras concretizações, o ABI está na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 0,1, de cerca de 0,5 a cerca de 1,0 ou de cerca de 0,6 a cerca de 1,0, de cerca de 0,7 a cerca de 1,0, de cerca de 0,8 a cerca de 1,0, ou de cerca 10 de 0,9 a cerca de 1,0.

Outra característica do interpolímero de etileno/α-olefina da invenção é que o interpolímero de etileno/α-olefina da invenção compreende pelo menos uma fração de polímero que pode ser obtida através de TREF 15 preparatório, sendo que a fração possui um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e de até cerca de 1,0, e uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , maior que cerca de 1,3. Em algumas concretizações, a fração de polímero possui um índice de bloco maior que cerca de 0,6 e de 20 até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,7 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,8 e de até cerca de 1,0, ou maior que cerca de 0,9 e de até cerca de 1,0. Em outras concretizações, a fração de polímero possui um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,2 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,3 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,4 e de até cerca de 1,0, ou maior que cerca de 0,4 e de até cerca de 0,5. Em 25 outras concretizações ainda, a fração de polímero possui um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e de até cerca de 0,5, maior que cerca de 0,2 e de até cerca de 0,5, ou maior que cerca de 0,4 e de até cerca de 0,5. Em outras concretizações ainda, a fração de polímero possui um índice de bloco maior que cerca de 0,2 e de até cerca de 0,9, maior que cerca de 0,3 e de até cerca de 0,8, maior que cerca de 0,4 e de até cerca de 0,7, ou maior 30 que cerca de 0,5 e de até cerca de 0,6.



Para copolímeros de etileno e  $\alpha$ -olefina, os polímeros da invenção preferivelmente possuem (1) um PDI de pelo menos 1,3, mais preferivelmente de pelo menos 1,5, pelo menos 1,7, ou pelo menos 2,0, e o mais preferivelmente de pelo 5 menos 2,6, até um valor máximo de 5,0, mais preferivelmente até um valor máximo de 3,5, e especialmente até um máximo de 2,7; (2) um calor de fusão de 80 J/g ou menos; (3) um teor de etileno de pelo menos 50 por cento em peso; (4) uma temperatura de transição 10 vítreia,  $T_g$ , inferior a  $-25^{\circ}\text{C}$ , mais preferivelmente inferior a  $-30^{\circ}\text{C}$ , e/ou (5) uma e apenas uma  $T_m$ .

Além disso, os polímeros da invenção podem ter, isoladamente ou em combinação com quaisquer outras propriedades aqui descritas, um módulo de armazenamento, 15  $G'$ , de forma tal que o  $\log (G')$  seja maior ou igual a 400 kPa, preferivelmente maior ou igual a 1,0 MPa, a uma temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$ . Além disso, os polímeros da invenção possuem um módulo de armazenamento relativamente plano como função de temperatura na faixa de 0 a  $100^{\circ}\text{C}$  20 (ilustrado na Figura 6) que é característico de copolímeros em bloco, e anteriormente conhecidos para um copolímero olefínico, especialmente um copolímero de etileno e uma ou mais  $\alpha$ -olefinas  $C_{3-8}$  alifáticas. (Pelo termo "relativamente plano" neste contexto entende-se que 25 o  $\log G'$  (em Pascais) é reduzido para menos de uma ordem de magnitude entre 50 e  $100^{\circ}\text{C}$ , preferivelmente entre 0 e  $100^{\circ}\text{C}$ ).

Os interpolímeros da invenção podem ser ainda caracterizados por uma profundidade de penetração de 30 análise termomecânica de 1 mm a uma temperatura de pelo menos  $90^{\circ}\text{C}$ , bem como um módulo de flexão de 3 kpsi (20 MPa) a 13 kpsi (90 MPa). Alternativamente, os interpolímeros da invenção podem ter uma profundidade de penetração de análise termomecânica de 1 mm a uma 35 temperatura de pelo menos  $104^{\circ}\text{C}$ , bem como um módulo de flexão de pelo menos 3 kpsi (20 MPa). Podem ser caracterizados como tendo uma resistência à abrasão (ou

perda de volume) inferior a 90 mm<sup>3</sup>. A Figura 7 mostra o TMA (1mm) versus módulo de flexão para os polímeros da invenção, em comparação com outros polímeros conhecidos. Os polímeros da invenção possuem balanço de 5 flexibilidade-resistência térmica significativamente melhor do que os outros polímeros.

Adicionalmente, os interpolímeros de etileno/α-olefina podem ter um índice de fusão,  $I_2$ , de 0,01 a 2000 g/10 minutos, preferivelmente de 0,01 a 1000g/10 minutos, mais 10 preferivelmente de 0,01 a 500 g/10 minutos, e especialmente de 0,01 a 100 g/10 minutos. Em certas concretizações, os interpolímeros de etileno/α-olefina possuem um índice de fusão,  $I_2$ , de 0,01 a 10 g/10 minutos, de 0,5 a 50g/10 minutos, de 1 a 30g/10 minutos, 15 de 1 a 6 g/10 minutos, ou de 0,3 a 10g/10 minutos. Em certas concretizações, o índice de fusão para os polímeros de etileno/α-olefina é de 1g/10 minutos, 3g/10 minutos ou 5g/10 minutos.

Os polímeros podem ter pesos moleculares,  $M_w$ , de 20 1.000g/mole a 5.000.000 g/mole, preferivelmente de 1000g/mole a 1.000.000, mais preferivelmente de 10.000 g/mole a 500.000 g/mole, e especialmente de 10.000 g/mole a 300.000 g/mole. A densidade dos polímeros da invenção pode ser de 0,80 a 0,99 g/cm<sup>3</sup> e preferivelmente para 25 polímeros contendo etileno de 0,85g/cm<sup>3</sup> a 0,97 g/cm<sup>3</sup>. Em certas concretizações, a densidade dos polímeros de etileno/α-olefina varia de 0,860 a 0,925 g/cm<sup>3</sup> ou 0,867 a 0,910 g/cm<sup>3</sup>.

O processo para fabricar os polímeros foi descrito nos 30 pedidos de patente: Pedido provisório americano No. 60/553.906, depositado em 17 de março de 2004; Pedido provisório americano No. 60/662.937, depositado em 17 de março de 2005; Pedido provisório americano No. 60/662.939, depositado em 17 de março de 2005; Pedido provisório americano No. 60/5662938, depositado em 17 de 35 março de 2005; Pedido PCT No. PCT/US2005/008916, depositado em 17 de março de 2005; Pedido PCT No.

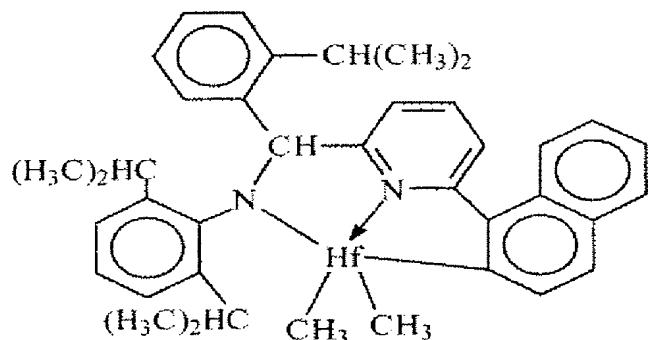
PCT/US2005/008915, depositado em 17 de março de 2005; e Pedido PCT No. PCT/US2005/008917, depositado em 17 de março de 2005, todas aqui incorporados por referência em sua totalidade. Por exemplo, um tal método compreende 5 contatar etileno e opcionalmente um ou mais monômeros polimerizáveis por adição que não etileno sob condições de polimerização por adição com uma composição catalisador compreendendo:

a mistura ou produto de reação resultante da combinação 10 de:

- (A) um primeiro catalisador de polimerização de olefina tendo um alto índice de incorporação de comonômero,
- (B) um segundo catalisador de polimerização de olefina tendo um índice de incorporação de comonômero inferior a 15 90 por cento, preferivelmente inferior a 50 por cento, o mais preferivelmente inferior a 5 por cento do índice de incorporação de comonômero de catalisador (A), e
- (c) um agente de translado de cadeia.

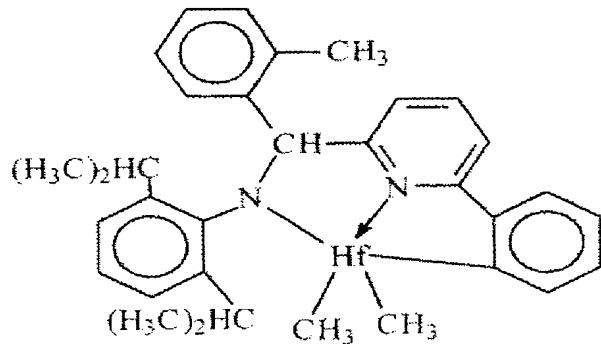
Catalisadores representativos e agente de translado de 20 cadeia são os seguintes:

Catalisador (A1) é dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 25 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.

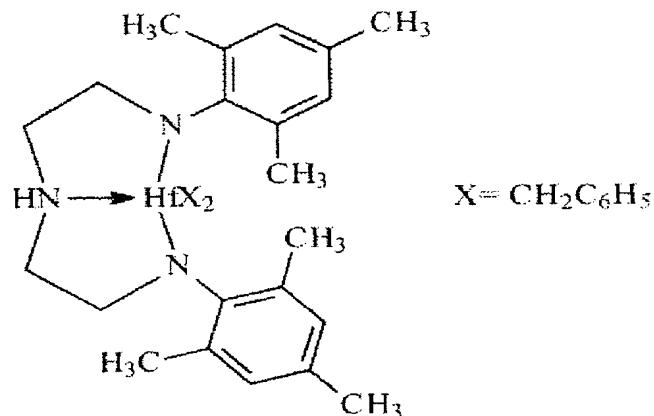


Catalisador (A2) é dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-metilfenil)(1,2-fenileno(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio, preparado de acordo com os

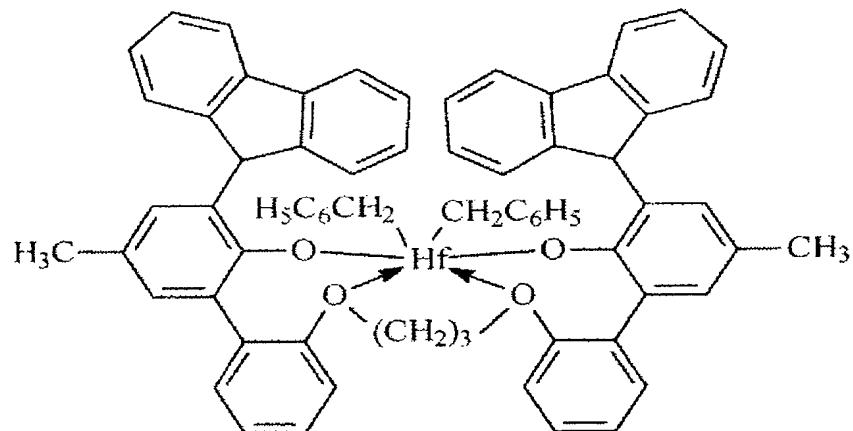
ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.



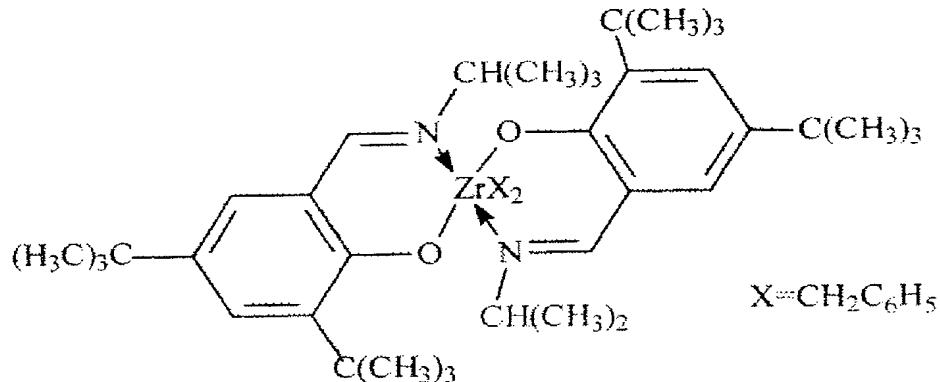
Catalisador (A3) é dibenzil bis[N,N'-(2,4,6-tri(methylphenyl)amido)ethylenediamino]háfnio.



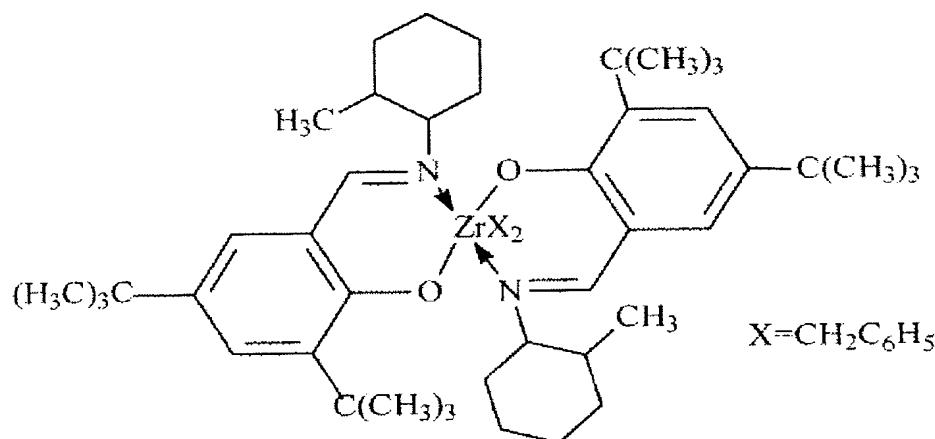
Catalisador (A4) é dibenzil bis(2-oxo-3-(dibenzo-1H-pyrrol-1-yl)-5-(methylphenyl)-2-fenoximethyl)cyclohexane-1,2-dil zircônio (IV), preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2004/0010103.



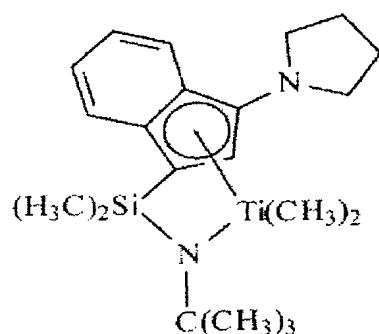
Catalisador (B1) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-*t*-butilfeneno)(1-(N-(1-metiletínilo)imino)metil)(2-oxoilo)zircônio



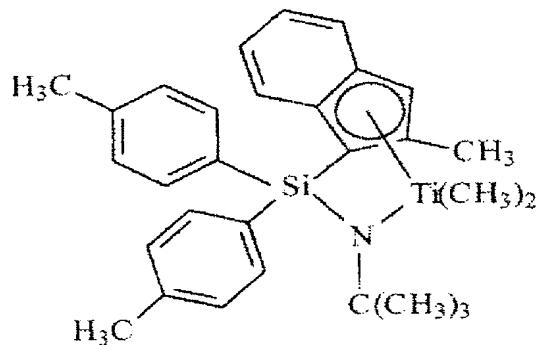
Catalisador (B2) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-*t*-butilfeneno)(1-(N-(2-metilciclohexil)-imino)metil)(2-oxoilo)zircônio



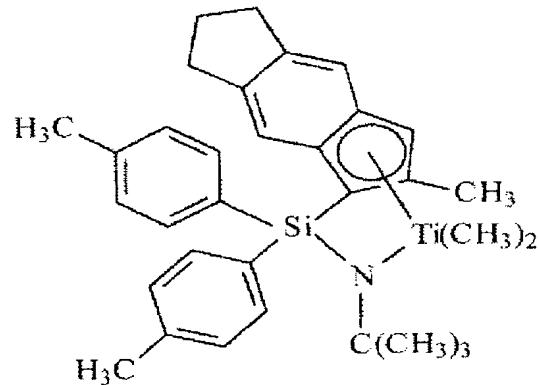
Catalisador (C1) é dimetil (t-butilamido)dimetil(3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a,  $\eta$ -inden-1-il)silanotitânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de USP 6.268.444;



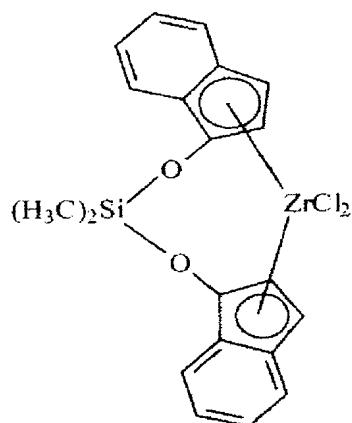
Catalisador (C2) é dimetil (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,7a,η-inden-1-il)silanotitânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2003/004286;



5 Catalisador (C3) é dimetil (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,8a,η-s-indacen-1-il)silanotitânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2003/004286;



10 Catalisador (D1) é dicloreto de bis(dimetildisiloxano)(inden-1-il)zircônio da Sigma-Aldrich:



### Agentes de Translado

Os agentes de translado empregados incluem dietilzinc, di(i-butil)zinc, di(n-hexil)zinc, trietilalumínio, trioctilalumínio, trietilgálio, i-butilalumínio 5 bis(dimetil(t-butil)siloxano), i-butilalumínio bis(di(trimetilsilil)amida), n-octilalumínio di(piridino-2-metóxido), bis(n-octadecil)i-butilalumínio, bis(di(n-pentil)amida de i-butilalumínio, bis(2,6-di-t-butilfenóxido de n-octilalumínio, di(etil(1-naftil)amida) 10 de n-octilalumínio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de etilalumínio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de n-octilalumínio, bis(dimetil(t-butil)silóxido de n-octilalumínio, (2,6-difenilfenóxido) de etilzinc, e (t-butóxido) de 15 etilzinc.

Preferivelmente, o processo anteriormente citado assume a forma de um processo em solução contínua para formar copolímeros em bloco, especialmente copolímeros em multibloco, preferivelmente copolímeros em multibloco 20 lineares de dois ou mais monômeros, mais especialmente etileno e uma olefina C<sub>3-20</sub> ou cicloolefina, e o mais especialmente etileno e uma  $\alpha$ -olefina C<sub>4-20</sub>, usando catalisadores múltiplos que são incapazes de interconversão. Ou seja, os catalisadores são 25 quimicamente distintos. Sob condições de polimerização em solução contínua, o processo é idealmente apropriado para polimerização de misturas de monômeros em altas conversões de monômero. Sob essas condições de 30 polimerização, o translado do agente de translado de cadeia para o catalisador torna-se vantajoso em comparação com o crescimento de cadeia, e os copolímeros em multibloco, especialmente os copolímeros em multibloco lineares, são formados com alta eficiência.

Os interpolímeros da invenção podem ser diferenciados 35 dos copolímeros aleatórios convencionais, de misturas físicas de polímeros, e de copolímeros em bloco preparados através de adição seqüencial de monômero,

catalisadores fluxionários, técnicas de polimerização viva aniónica ou catiônica. Em especial, se comparado com um copolímero aleatório dos mesmos monômeros e teor de monômero com cristalinidade ou módulo equivalente, os 5 interpolímeros da invenção possuem melhor resistência térmica (mais alta) quando medida através de ponto de fusão, temperatura de penetração TMA mais alta, resistência à tração a alta temperatura mais alta, e/ou módulo de armazenamento de torsão a alta temperatura mais 10 alto, conforme determinado por análise mecânica dinâmica. Se comparado com um copolímero aleatório contendo os mesmos monômeros e teor de monômero, os interpolímeros da invenção possuem deformação permanente à compressão mais baixa, particularmente a temperaturas elevadas, relaxação 15 de tensão mais baixa, resistência à fluência mais alta, resistência ao rasgamento mais alta, resistência à blocagem mais alta, instalação mais rápida devido à temperatura de cristalização (solidificação) mais alta, recuperação mais alta (especialmente a temperaturas elevadas), melhor resistência à abrasão, maior força de 20 retração, e melhor aceitação de óleo e carga.

Os interpolímeros da invenção também exibem uma relação peculiar de cristalização e distribuição de ramificação. Ou seja, os interpolímeros da invenção possuem uma 25 diferença relativamente grande entre a temperatura de pico mais alta medida utilizando CRYSTAF e DSC como função de calor de fusão, especialmente se comparados com os copolímeros aleatórios contendo os mesmos monômeros e nível de monômero ou misturas físicas de polímeros, tal 30 como uma mistura de um polímero de alta densidade e de um copolímero de densidade mais baixa, a uma densidade total equivalente. Acredita-se que essa característica inédita dos interpolímeros da invenção deve-se à distribuição inédita do comonômero em blocos na cadeia polimérica 35 principal. Em especial, os interpolímeros da invenção podem compreender blocos alternados de teor de comonômero diferente (incluindo blocos de homopolímero). Os

interpolímeros da invenção podem também compreender uma distribuição em número e/ou tamanho de bloco de blocos de polímero de densidade e teor de comonômero diferentes, que é um tipo de distribuição Schultz-Flory. Além disso, 5 os interpolímeros da invenção também possuem um perfil inédito de ponto de fusão de pico e de temperatura de cristalização que é substancialmente independente da densidade de polímero, módulo e morfologia. Numa concretização preferida, a ordem microcristalina dos 10 polímeros demonstra esferulitos característicos e lâminas que são distinguíveis de copolímeros aleatórios ou em bloco, mesmo em valores PDI que são inferiores a 1,7, ou mesmo inferiores a 1,5, até mesmo inferiores a 1,3.

Além disso, os interpolímeros da invenção podem ser 15 preparados utilizando técnicas para influenciar o grau ou nível de formação de blocos. Ou seja, a quantidade de comonômero e a extensão de cada bloco ou segmento de polímero pode ser alterada controlando-se a relação e o tipo de catalisadores e agente de translado, bem como a 20 temperatura de polimerização, e outras variáveis de polimerização. Um benefício surpreendente deste fenômeno é a descoberta de que, à medida que o grau de formação de blocos aumenta, as propriedades ópticas, resistência ao rasgamento e as propriedades de recuperação a alta 25 temperatura são melhoradas. Em especial, a opacidade diminui, ao passo que as propriedades de transparência, resistência ao rasgamento e de recuperação a alta temperatura aumentam à medida que aumenta o número médio de blocos no polímero. Selecionando-se os agentes de 30 translado e as combinações de catalisador com capacidade de transferência de cadeia desejada (altas taxas de translado com baixos níveis de terminação de cadeia) outras formas de terminação de polímero são eficientemente suprimidas. Conseqüentemente, observa-se 35 pouca ou nenhuma eliminação de  $\beta$ -hidreto na polimerização de misturas de comonômero de etileno/ $\alpha$ -olefina de acordo com concretizações da invenção e os blocos cristalinos

resultantes são altamente ou substancialmente completamente lineares, possuindo pouca ou nenhuma ramificação de cadeia longa.

Polímeros com extremidades de cadeia altamente cristalinas podem ser seletivamente preparados de acordo com concretizações da invenção. Em aplicações de elastômero, a redução da quantidade relativa de polímero que termina com bloco amorfo reduz o efeito de diluição intermolecular em regiões cristalinas. Esse resultado pode ser obtido selecionando-se agentes de translado de cadeia e catalisadores que possuem uma resposta apropriada a hidrogênio ou outros agentes terminadores de cadeia. Especificamente, se o catalisador que produz polímero altamente cristalino for mais suscetível à terminação de cadeia (tal como mediante o uso de hidrogênio) do que o catalisador responsável em produzir o segmento polimérico menos cristalino (tal como através de maior incorporação de comonômero, regio-erro, ou formação de polímero atático), então os segmentos poliméricos altamente cristalinos preferivelmente povoarão as porções terminais do polímero. Não apenas os grupos com terminação resultantes são cristalinos, mas na terminação, o polímero altamente cristalino que forma o local do catalisador fica novamente disponível para reiniciar a formação de polímero. O polímero inicialmente formado é, portanto, outro segmento polimérico altamente cristalino. Conseqüentemente, ambas as extremidades do copolímero em multibloco resultante são preferivelmente altamente cristalinas.

Os interpolímeros de etileno/α-olefina utilizados nas concretizações da invenção são preferivelmente interpolímeros de etileno com pelo menos uma α-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>. Copolímeros de etileno e uma α-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> são especialmente preferidos. Os interpolímeros podem ainda compreender diolefina C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> e/ou alquenilbenzeno. Comonômeros insaturados apropriados úteis para polimerização com etileno incluem, por exemplo, monômeros

etilenicamente insaturados, dienos conjugados ou não-conjugados, polienos, alquenilbenzenos, etc. Exemplos de tais comonômeros incluem  $\alpha$ -olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> tais como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno e similares. 1-buteno e 1-octeno são especialmente preferidos. Outros monômeros incluem estireno, estirenos substituídos com halo ou alquila, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, e naftênicos (ex: 10 ciclopenteno, ciclohexeno, e cicloocteno).

Embora os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina sejam polímeros preferidos, outros polímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina podem também ser usados. Olefinas são usadas na presente invenção e referem-se a uma família de compostos baseados em hidrocarboneto insaturado com pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono. Dependendo da seleção de catalisadores, qualquer olefina pode ser usada em concretizações da invenção. Preferivelmente, olefinas apropriadas são os compostos alifáticos e aromáticos C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> contendo insaturação vinílica, bem como os compostos cílicos, tal como o ciclobuteno, ciclopenteno, diciclopentadieno e norborneno, inclusive, porém não limitado a, norborneno substituído na posição 5 e 6 com grupos hidrocarbila ou ciclohidrocarbila C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>. São 15 também incluídas as misturas de tais olefinas, bem como as misturas de tais olefinas com compostos de diolefina C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>.

Exemplos de monômeros olefínicos incluem, porém não se restringem a propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 30 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, e 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4,6-dimetil-1-hepteno, 4-vinilciclohexeno, vinilciclohexano, norbornadieno, etilideno, norborneno, 35 ciclopenteno, ciclohexeno, diciclopentadieno, cicloocteno, dienos C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, inclusive, porém não limitado a 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-

hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, outras  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> e similares. Em certas concretizações, a  $\alpha$ -olefina é propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno ou uma combinação dos mesmos. Embora qualquer hidrocarboneto contendo um grupo vinila possa ser potencialmente utilizado nas concretizações da invenção, questões práticas tais como disponibilidade de monômero, custo e a capacidade de convenientemente remover monômero não reagido do polímero resultante podem tornar-se mais problemáticas, à medida que o peso molecular do monômero torna-se alto demais.

Os processos de polimerização aqui descritos são bastante adequados para a produção de polímeros olefínicos compreendendo monômeros de monovinilideno aromáticos incluindo estireno, o-metil estireno, p-metil estireno, t-butilestireno, e similares. Em especial, os interpolímeros compreendendo etileno e estireno podem ser preparados seguindo-se os ensinamentos da presente invenção. Opcionalmente, os copolímeros compreendendo etileno, estireno e uma alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, opcionalmente compreendendo um dieno C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, com propriedades melhoradas podem ser preparados.

Monômeros de dieno não-conjugados apropriados podem ser um dieno de hidrocarboneto de cadeia linear, de cadeia ramificada ou cílico tendo de 6 a 15 átomos de carbono. Exemplos de dienos não-conjugados apropriados incluem, porém não se restringem a dienos acíclicos de cadeia linear, tais como o 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, dienos acíclicos de cadeia ramificada, tais como o 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 3,7-dimetil-1,7-octadieno e isômeros mistos de dihidromiriceno e dihidroocineno, dienos alicíclicos de anel simples, tais como o 1,3-ciclopentadieno; 1,4-ciclohexadieno; 1,5-ciclooctadieno e 1,5-ciclododecadieno e dienos de anel múltiplo, alicíclicos fundidos e de anel ligado em ponte, tais como o tetrahidroindeno, tetrahidroindeno de metila,

diciclopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; alquenila, alquilideno, cicloalquenila e cicloalquilideno norbornenos, tais como o 5-metileno-2-norborneno (MNB); 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, e norbornadieno. Dos dienos tipicamente utilizados para preparar EPDMs, os dienos particularmente preferidos são 1,4-hexadieno (HD), 5-etilideno-2-norborneno (ENB), 5-vinilideno-2-norborneno (VNB), 5-metileno-2-norborneno (MNB) e diciclopentadieno (DCPD). Os dienos especialmente preferidos são o 5-etilideno-2-norborneno (ENB) e 1,4-hexadieno (HD). Uma classe de polímeros desejáveis que pode ser preparada de acordo com as concretizações da invenção são os interpolímeros elastoméricos de etileno, uma  $\alpha$ -olefina  $C_3-C_{20}$ , especialmente propileno, e opcionalmente um ou mais monômeros de dieno.  $\alpha$ -olefinas preferidas para uso nesta concretização da presente invenção são designadas pela fórmula  $CH_2=CHR^*$ , onde  $R^*$  é um grupo alquila linear ou ramificado de 1 a 12 átomos de carbono. Exemplos de  $\alpha$ -olefinas apropriadas incluem, porém não se restringem a propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno. Uma  $\alpha$ -olefina particularmente preferida é o propileno. Os polímeros baseados em propileno são geralmente designados no estado da técnica como polímeros EP ou EPDM. Díenos adequados para uso na preparação de tais polímeros, especialmente dos polímeros do tipo EPDM em multibloco, incluem dienos conjugados ou não-conjugados, de cadeia linear ou ramificada, cílicos ou policílicos compreendendo de 4 a 20 carbonos. Díenos preferidos incluem 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, diciclopentadieno, ciclohexadieno, e 5-butilideno-2-norborneno. Um dieno especialmente preferido é o 5-etilideno-2-norborneno.

Devido ao fato de os polímeros contendo dieno compreenderem segmentos ou blocos alternados contendo

maiores ou menores quantidades do dieno (inclusive nenhum) e  $\alpha$ -olefina (inclusive nenhuma), a quantidade total de dieno e de  $\alpha$ -olefina pode ser reduzida sem perda de propriedades de polímero posteriores. Ou seja, devido 5 ao fato de os monômeros de dieno e de  $\alpha$ -olefina serem preferencialmente incorporados a um único tipo de bloco de polímero em vez de uniformemente ou aleatoriamente por todo o polímero, eles são mais eficientemente utilizados e, posteriormente, a densidade de reticulação do polímero 10 pode ser melhor controlada. Tais elastômeros reticuláveis e os produtos curados possuem propriedades vantajosas, inclusive maior resistência à tração e melhor recuperação elástica.

Em algumas concretizações, os interpolímeros da invenção feitos com dois catalisadores que incorporam quantidades de comonômero diferentes possuem uma relação de peso de blocos formados de 95:5 para 5:95. Os polímeros elastoméricos possuem desejavelmente um teor de etileno de 20 a 90 por cento, um teor de dieno de 0,1 a 10 por cento, e um teor de  $\alpha$ -olefina de 10 a 80 por cento, com base no peso total do polímero. Ainda preferivelmente, os polímeros elastoméricos em multibloco possuem um teor de etileno de 60 a 90 por cento, um teor de dieno de 0,1 a 10 por cento, e um teor de  $\alpha$ -olefina de 10 a 40 por cento, com base no peso total do polímero. Polímeros preferidos são polímeros de alto peso molecular, com um peso molecular médio ponderal (Mw) de 10.000 a cerca de 2.500.000, preferivelmente de 20.000 a 500.000, mais preferivelmente de 20.000 a 350.000 e uma 25 polidispersidade inferior a 3,5, mais preferivelmente inferior a 3,0, e uma viscosidade Mooney (ML (1+4) 125°C) de 1 a 250. Mais preferivelmente, tais polímeros possuem um teor de etileno de 65 a 75 por cento, um teor de dieno de 0 a 6 por cento, e um teor de  $\alpha$ -olefina de 20 a 35 por cento. 30

Os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina podem ser funcionalizados incorporando-se pelo menos um grupo

funcional em sua estrutura polimérica. Grupos funcionais representativos podem incluir, por exemplo, ácidos carboxílicos mono e di-funcionais etilenicamente insaturados, anidridos de ácido carboxílico mono e di-5 funcionais etilenicamente insaturados, sais dos mesmos e ésteres dos mesmos. Tais grupos funcionais podem ser enxertados a um interpolímero de etileno/α-olefina, ou podem ser copolimerizados com etileno e um comonômero adicional opcional para formar um interpolímero de 10 etileno, o comonômero funcional e opcionalmente outro(s) comonômero(s). Meios para enxertar grupos funcionais no polietileno são descritos, por exemplo, nas patentes americanas Nos. 4.762.890, 4.927.888 e 4.950.541, cujas descrições foram aqui incorporadas por referência em sua 15 totalidade. Um grupo funcional particularmente útil é o anidrido málico.

A quantidade do grupo funcional presente no interpolímero funcional pode variar. O grupo funcional pode estar tipicamente presente num interpolímero funcionalizado do 20 tipo copolímero numa quantidade de cerca de pelo menos cerca de 1,0, preferivelmente de cerca de pelo menos 5 por cento em peso, e mais preferivelmente de cerca de pelo menos 7 por cento em peso. O grupo funcional estará tipicamente presente num interpolímero funcionalizado do 25 tipo copolímero numa quantidade inferior a cerca de 40 por cento em peso, preferivelmente inferior a cerca de 30 por cento em peso, e mais preferivelmente inferior a cerca de 25 por cento em peso.

#### Fibra Elástica

30 A quantidade de interpolímero de etileno/α-olefina num determinado tecido depende das propriedades e aplicações desejadas e outros componentes do tecido. Em uma concretização, o interpolímero de etileno/α-olefina compreende cerca de pelo menos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 35 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, ou 28 até 30 por cento ou mais em peso do tecido. O interpolímero de etileno/α-olefina pode compreender menos que cerca de 30,

28, 26, 24, 22, 20, 18, 16, 14, 12, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, ou 3 por cento em peso do tecido. Tipicamente, o interpolímero de etileno/α-olefina está na forma de uma fibra que possui propriedades elásticas e com frequência 5 pode compreender de cerca de 1 a cerca de 20, preferilmente de 2 a cerca de 10 por cento em peso do tecido.

Um material é tipicamente caracterizado como elástico (ou como tendo "stretch") quando apresenta uma alta 10 recuperação elástica percentual (ou seja, uma baixa deformação permanente) após aplicação de uma força de impulsão. Em certas concretizações, os materiais elásticos são caracterizados por uma combinação de três 15 importantes propriedades, ou seja (i) baixa tensão ou carga na deformação; (ii) baixa tensão ou relaxação de carga percentual e (iii) baixa deformação permanente percentual. Em outras palavras, deve haver (i) exigência de baixa tensão ou carga para estirar o material, (ii) relaxação zero ou baixa da tensão ou descarga uma vez 20 estirado o material, e (iii) recuperação alta ou completa das dimensões originais após interrompido o estiramento, aplicação de força ou deformação.

A fibra utilizada nos artigos aqui providos tipicamente recupera pelo menos cerca de 40 por cento, pelo menos 25 cerca de 50 por cento, pelo menos cerca de 60 por cento, cerca de 70 por cento ou mais de seu comprimento estirado após a primeira tração e após a quarta até 100 por cento de deformação (o dobro do comprimento). Uma forma adequada para realizar esse teste baseia-se num teste 30 encontrado no "International Bureau for Standardization of Manmade Fibers, BISFA 1998, cap.7, opção A". De acordo com esse teste, a fibra é colocada entre garras separadas uma das outra em 4", as garras são então afastadas a uma taxa de cerca de 20" por minuto até uma distância de oito 35 polegadas e então deixadas imediatamente recuperar. É então medida a recuperação percentual.

Em certas concretizações, a fibra aqui provida compreende

ainda polímeros de etileno homogeneamente reticulados, tais como os descritos na patente 6.437.014, sendo geralmente conhecida como lastol. A quantidade de tais polímeros de etileno homogeneamente ramificados difere 5 dependendo da elasticidade desejada e da compatibilidade com o interpolímero de etileno/α-olefina específico empregado.

Em certas concretizações, a fibra aqui utilizada compreende ainda outros polímeros, como por exemplo, 10 copolímeros aleatórios de etileno tais como AFFINITY® ou ENGAGE®, os polietilenos tradicionais tais como DHPE, LLDPE, ULDPE, LDPE e polímeros à base de propileno, tais como plastômeros/elastômeros de homopolímero PP, copolímero aleatório PP ou à base de PP ou uma combinação 15 dos mesmos. A quantidade de tais outros polímeros difere dependendo da elasticidade desejada e da compatibilidade com o interpolímero de etileno/α-olefina específico empregado.

Se desejado, um material "stretch" adicional pode ser 20 empregado além do interpolímero de etileno/α-olefina. Por exemplo, o interpolímero de etileno/α-olefina pode ser empregado tanto no sentido do urdume como no sentido da trama do tecido, ao passo que o segundo material "stretch" é empregado no sentido restante. Materiais 25 elásticos do tipo "stretch" adicionais apropriados podem incluir fibras elásticas que compreendem um polímero selecionado do grupo consistindo de tereftalato de polibutileno, spandex, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de trimetileno), ou suas misturas. Tais 30 misturas incluem fibras bicomponente de poli(tereftalato de etileno)/poli(tereftalato de trimetileno) tais como, por exemplo, as fibras T-400™. Embora a elasticidade e as propriedades variem dependendo dos materiais e da construção do tecido, pode ser desejável empregar fibras 35 de interpolímero de etileno/α-olefina no sentido do urdume e um material "stretch" adicional no sentido da trama.

As fibras podem ser feitas em qualquer tamanho e formato transversal desejável, dependendo da aplicação desejada. Para muitas aplicações, uma seção transversal aproximadamente redonda é desejável devido a seu atrito 5 reduzido. Porém, outros formatos tais como o formato trilobal, ou plano (ou seja, na forma de "fita") podem também ser empregados. Denier é um termo têxtil definido como o peso em gramas de uma fibra por 9000 metros do comprimento dessa fibra. Tamanhos preferidos incluem um 10 denier de cerca de pelo menos 1, preferivelmente de cerca de pelo menos 20, preferivelmente de cerca de pelo menos 50, até no máximo cerca de 180, preferivelmente de cerca de no máximo 150, preferivelmente de cerca de no máximo 100 denier, preferivelmente de cerca de no máximo 80 15 denier. Por exemplo, a espessura da fibra pode variar de cerca de 1 a 180 denier, de cerca de 5 a cerca de 160 denier, de cerca de 10 a cerca de 150 denier, de cerca de 20 a cerca de 140 denier, de cerca de 30 a cerca de 120 denier, de cerca de 40 a cerca de 100 denier, de cerca de 20 20 50 a cerca de 90 denier, ou de cerca de 40 a cerca de 70 denier.

Em certas concretizações, o interpolímero de etileno/α-olefina está na forma de uma fibra que possui um teor de gel de cerca de 10% a cerca de 75% em peso. Em certas 25 concretizações, o interpolímero de etileno/α-olefina está na forma de uma fibra que possui um teor de gel de cerca de 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, ou de cerca de 75% em peso. Em certas concretizações, o interpolímero de etileno/α-olefina está na forma de uma fibra que possui um teor de gel de cerca de pelo menos 10% em peso.

A fibra é geralmente elástica e geralmente reticulada. A fibra compreende o produto de reação de interpolímero de etileno/α-olefina e qualquer agente reticulador apropriado, ou seja, um interpolímero de etileno/α-olefina reticulado. Conforme aqui utilizado, "agente 30 reticulador" é qualquer meio que reticula um ou mais, preferivelmente, a maioria das fibras. Assim, os agentes

reticuladores podem ser compostos químicos, embora não necessariamente. Agentes reticuladores, conforme aqui utilizados, também incluem irradiação de feixe de elétrons, irradiação beta, irradiação gama, irradiação 5 corona, silanos, peróxidos, compostos de alila e radiação UV com ou sem agente catalisador. As patentes americanas Nos. 6.803.014 e 6.667.351 descrevem os métodos utilizando irradiação de feixe de elétrons que podem ser usados nas concretizações da invenção. Em algumas 10 concretizações, a porcentagem de polímero reticulado é de pelo menos 10 por cento, preferivelmente de cerca de pelo menos 20, mais preferivelmente de cerca de pelo menos 25 por cento a cerca de no máximo 75, preferivelmente de cerca de no máximo 50 por cento, conforme medida pela 15 porcentagem em peso dos géis formados.

Dependendo da aplicação, a fibra pode ter qualquer forma apropriada inclusive fibra cardada ou fibra ligante. Exemplos típicos podem incluir filamentos, fibra homofilamentada, ou fibra bicomponente. No caso de fibra 20 bicomponente, ela pode ter uma estrutura bainha-núcleo; uma estrutura de ilhas no mar; uma estrutura lado-a-lado; uma estrutura matriz/fibrila; ou uma estrutura de torta segmentada. Vantajosamente, processos convencionais de formação de fibra podem ser empregados para confeccionar 25 as fibras acima citadas. Tais processos incluem os descritos, por exemplo, nas patentes americanas Nos. 4.340.563; 4.663.220; 4.668.566; 4.322.027; e 4.413.110). As fibras da presente invenção facilitam o processamento em diversos aspectos. Primeiramente, as fibras da 30 invenção desenrolam melhor de um carretel do que as fibras convencionais. As fibras comuns, quando no formato de seção transversal redonda, muitas vezes não apresentam desempenho satisfatório no desenrolamento devido à sua excessiva relaxação de tensão do polímero base. Essa 35 relaxação de tensão é proporcional à idade do carretel e faz com que os filamentos localizados na própria superfície do carretel percam o controle/pega na

superfície, tornando-se filamentos soltos/frouxos. Posteriormente, quando tal carretel contendo fibras convencionais for colocado sobre os rolos de alimentadores positivos, ou seja, Memminger-IRO e começar a girar às velocidades industriais, ou seja, de 100 a 300 rotações/minuto, as fibras soltas serão arremessadas para as laterais da superfície do carretel e finalmente caem da borda do carretel. Essa falha é conhecida como descarrilamento, denotando a tendência de as fibras convencionais deslizarem para fora da margem lateral ou borda da embalagem, interrompendo o processo de desenrolamento e finalmente causando paralização no funcionamento da máquina. As fibras da invenção exibem descarrilamento num grau muito menos significativo, permitindo maior rendimento.

#### Outros Materiais

O outro material ou materiais utilizados no tecido livre de rugas aqui providos são frequentemente selecionados do grupo consistindo de celulose, algodão, fibra de linho, rami, rayon, viscose, cânhamo, lã, seda, linho, bambu, tencel, viscose, angorá, poliéster, poliamida, polipropileno e fibras animais tais como lã, seda, ou queratina. Além disso, misturas dos materiais anteriormente mencionados podem ser empregadas. Tecidos preferidos incluem aqueles nos quais o outro material compreende celulose, lã ou suas misturas e onde o tecido é de malha ou de tear. Se o tecido for submetido a um tratamento de resistência ao enrugamento, então será útil que o outro material seja capaz de suportar tal tratamento.

Em uma concretização, os artigos têxteis aqui providos incluem materiais celulósicos. Em um aspecto, os materiais celulósicos compreendem de 60 a 98 por cento, de 65-90 por cento ou de 70-85 por cento em peso do artigo têxtil. Em uma concretização, os materiais celulósicos compreendem mais do que cerca de 90 por cento em peso do artigo têxtil. Em certas concretizações, os

tecidos compreendem algodão. Um ou mais materiais podem também ser usados nos artigos têxteis da presente invenção, qualquer um ou em combinação com materiais celulósicos. Esses outros materiais incluem fibras 5 naturais, tais como lã, seda ou angorá, e fibras sintéticas tais como poliéster, poliamida ou polipropileno.

Em uma concretização, a fibra elástica nos artigos aqui 10 providos podem ser usadas ao natural, ou podem ser primeiramente incorporadas num fio multifilamento. Em muitas aplicações, a fibra elástica pode ser recoberta com uma fibra natural, tal como algodão.

A seleção de fibras não elásticas utilizadas no tecido aqui provido pode depender da construção desejada do 15 tecido e do processo utilizado para conferir ao tecido resistência ao enrugamento, para garantir que as fibras selecionadas tenham tenacidade apropriada. Por exemplo, se um tecido leve contendo algodão for desejado e um tratamento químico relativamente agressivo for empregado 20 para proporcionar resistência ao enrugamento, então poderá ser vantajoso utilizar uma fibra de algodão com tenacidade inicial maior, tal como o algodão PIMA, para que as fibras no tecido acabado ainda apresentem tenacidade aceitável.

## 25 Propriedades

Conforme aqui previsto, um artigo, por exemplo, tecido ou peça de vestuário, é considerado "elástico" ou "stretch" se puder ser estirado em pelo menos cinco por cento no sentido do urdume e/ou trama, pelo menos cerca de 8, 9, 30 10, 11, 12, 13, 14, 18, 20 até cerca de pelo menos 25 por cento. Alguns tecidos podem ser estirados nos dois sentidos, ou seja, no sentido do urdume e da trama. O tecido retorna a um valor mais próximo de suas dimensões originais após liberação da força de estiramento, 35 conforme ASTM D3107-1980. Os tecidos aqui providos com frequência exibem uma relação de crescimento para estiramento inferior a 0,5, preferivelmente inferior a

0,4, preferivelmente inferior a 0,35, preferivelmente inferior a 0,3, preferivelmente inferior a 0,25, preferivelmente inferior a 0,2, preferivelmente inferior a 0,15, preferivelmente inferior a 0,1, preferivelmente inferior a 0,05. Por exemplo, um tecido que apresenta 25 por cento de estiramento e que se recupera até um valor 5 por cento maior do que a dimensão original teria uma relação de 0,2. Deve ficar entendido que a quantidade de estiramento e recuperação será uma função do peso do tecido (ou seja, tecidos mais leves, tais como voil, geralmente terão maior estiramento e menor recuperação) e da construção do tecido (por exemplo, tecidos Herringbone são conhecidos por apresentarem maior estiramento). Em alguns casos, o artigo pode ser estirado pelo menos 15 por cento, e mesmo 25 por cento pelo menos, no sentido do urdume e/ou da trama. É também previsto que em certas concretizações, os artigos aqui providos terão estiramento em mais de um sentido. Não é necessário que os artigos tenham estiramento em mais de um sentido ou que os artigos tenham a mesma quantidade de estiramento em cada sentido para serem incluídos no escopo da invenção.

É também vantajoso que os artigos têxteis aqui providos, possam ser resistentes ao enrugamento. Tratamentos típicos antienrugamento (também às vezes designados como revestimento em prensa permanente) incluem prover ligações de hidrogênio ou covalentes que não se degradem significativamente quando o tecido é lavado seguindo algum método, tipicamente lavagem à mão ou à máquina. Nesse sentido, as ligações são permanentes e o tecido permanece relativamente livre de enrugamento durante sua vida útil. Os revestimentos típicos em prensa permanente com frequência envolvem a aplicação de um revestimento químico à superfície do tecido, ou seja, um artigo têxtil. Esses revestimentos geralmente incluem um agente reticulador e um catalisador de forma tal que reticulações se formem entre o agente e um material, por

exemplo, celulose, nas fibras. As reticulações não apenas proporcionam resistência ao enrugamento, como também melhoram a estabilidade dimensional, aumentando a maciez do tecido e melhorando a retenção de vincos. Os 5 revestimentos químicos que são com frequência atualmente utilizados para conferir resistência ao enrugamento a um artigo têxtil, são relativamente ásperos. Os tecidos "stretch" da invenção e peças de vestuário confeccionadas com os mesmos são com frequência capazes de suportar o 10 tratamento químico comum ou os tratamentos térmicos (cura) utilizados para prover resistência ao enrugamento. A resistência ao enrugamento na indústria têxtil pode ser medida de acordo com AATCC 143-1996 (para peças de vestuário) ou AATCC-124-2001 (para tecido acabado) ou 15 Marks and Spencer P134. Com o uso deste protocolo de teste, em certas concretizações, os artigos providos na presente invenção terão uma classificação de prensa permanente (ou DP) de pelo menos 3,0 após cinco lavagens, de pelo menos 3,5 ou de cerca de pelo menos 4,0. Em uma 20 concretização, a classificação DP permanecerá na faixa de pelo menos 3,0 após 25 ou mesmo 50 lavagens.

Em algumas aplicações, tais como calças, é desejado que o artigo mantenha um vinco. Esse desejo de se manter um vinco às vezes conflita com soluções técnicas utilizadas 25 para conter as rugas no tecido. Entretanto, com o uso de tecidos da presente invenção, tais artigos com vinco e resistentes ao enrugamento são possíveis. Em uma concretização, artigos têxteis aqui providos exibem uma Classificação de Retenção de Vinco ("CR") de pelo menos 30 3,5, conforme determinado de acordo com o protocolo de teste estabelecido em AATCC 143-1996. Em uma concretização, AATCC 143-1996 3(IV)A(iii), é utilizado para determinar o CR. Consequentemente, os artigos têxteis da presente invenção terão um CR de cerca de pelo 35 menos 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5 ou 5.

Métodos para Preparar Artigos Representativos  
Os artigos aqui providos não são limitados pelo método

para sua confecção. Assim, os artigos da presente invenção incluem tecidos que, por exemplo, foram produzidos em tear (quando a fibra elástica pode estar no sentido do urdume, no sentido da trama ou ambos) ou de malha.

Em uma concretização, os artigos resistentes ao enrugamento aqui providos podem ser gerados através de:

a). Tratamentos de tecido que dispensa o uso de ferro de passar ("no-iron"): O algodão (teor de algodão de > 80%) e o fio de fibra/algodão com interpolímero de etileno/α-olefina é processado numa construção específica de tecelagem, após o que o tecido é impregnado com misturas de resina, seguido de cura por umidade. Após o tratamento com resina química, esse tecido torna-se estirável e resistente ao enrugamento com classificações de DP acima de 3,5, após 5 lavagens e a classificação de Retenção de Vincos > 3,5 após 5 lavagens. A peça de vestuário confeccionada com esse tecido forma a peça estirável e resistente ao enrugamento.

b). Tratamento de peças de vestuário que dispensam uso de ferro de passar: o algodão (teor de algodão de > 80%) e o fio de fibra/algodão com interpolímero de etileno/α-olefina é processado numa construção específica de tecelagem de tecido após o que o tecido é submetido ao processo de confecção da peça de vestuário. Então a resina química é aplicada à peça de vestuário que por sua vez é curada sob certas temperaturas e valores de pH. Após o processo de cura, a peça do vestuário torna-se estirável e resistente ao enrugamento com classificação DP >3,5 após 5 lavagens e classificação de Retenção de Vinco > 3,5 após 5 lavagens.

A presente invenção pode ser aplicada a todo tipo de acabamento de resina química em tecidos com mistura de algodão e interpolímero de etileno/α-olefina (tecido de tear ou tecido de malha). Os processos padrão de resistência ao enrugamento tem muitas formas de produzir uma peça de vestuário resistente ao enrugamento incluindo

selecionar a ordem das etapas de processamento e/ou escolher temperaturas de processamento diferentes, resinas químicas e valores de pH. Uma combinação dessas condições pode ser selecionada para produzir um tecido ou

5 peça de vestuário similar resistente ao enrugamento. Um habilitado na técnica pode tomar os tecidos da presente invenção e utilizar técnicas convencionais para preparar peças de vestuário e outros têxteis úteis que exibam as propriedades desejadas tais como resistência ao

10 enrugamento ou retenção de vincos. Em certas concretizações, tais processos incluem uma ou mais das seguintes etapas: formação do fio, tingimento do fio, confecção do tecido, acabamento do tecido, inclusive o tratamento antienrugamento. A sequência de etapas

15 envolvidas nos processos representativos é a seguinte:

Rota 1 (tingimento do fio) : Formação do fio (fiação, vaporização, enrolamento) - tingimento do fio (tingimento, extração, secagem)-confecção do tecido (reconificação, condicionamento, tecelagem)-acabamento do

20 tecido (chamuscagem, purga, Mercerização, tratamento de resistência ao enrugamento (inclusive cura), amaciamento, sanforização).

Rota 2 (tingimento da peça): Formação do fio (fiação, vaporização (opcional para fibra elástica padrão),

25 enrolamento)-confecção do tecido (reconificação, condicionamento, tecelagem)-acabamento do tecido (chamuscagem, purga, Mercerização, tingimento do tecido, tratamento para resistência ao enrugamento, amaciamento, sanforização).

30 Rota 3 (peça de vestuário resistente ao enrugamento): Formação do fio (fiação, vaporização, enrolamento)- Tingimento do fio (tingimento, extração, secagem) confecção do tecido (reconificação, condicionamento, tecelagem)-acabamento do tecido (chamuscagem, purga,

35 Mercerização, amaciamento, sanforização); confecção da peça de vestuário - processo de imersão da peça para o tratamento de resistência ao enrugamento.

Rota 4. (peça de vestuário resistente ao enrugamento): Formação do fio (fiação, vaporização (opcional para fibra elástica padrão), enrolamento)-confecção do tecido (reconificação, condicionamento, tecelagem)-acabamento do tecido (chamuscagem, purga, Mercerização, tingimento do tecido, amaciamento, sanforização); processo de confecção e imersão da peça de vestuário para tratamento de resistência ao enrugamento.

Qualquer método conhecido por conferir resistência ao enrugamento pode ser usado com os artigos têxteis aqui providos. Os tratamentos de resistência ao enrugamento mais comerciais utilizam Agentes de Acabamento em Prensa Permanente à base de Formaldeído, DMDHEU (dimetiloldihidroxietilenouréia), DMDHEU modificado, ácido policarboxílicos na forma de Agentes de Acabamento em Prensa Permanente Sem Formaldeído desde os anos 90, BTCA, ácido cítrico modificado ou polímeros de ácido maleico.

Tipicamente, os tecidos são preparados e então uma solução de acabamento contendo um agente reticulador juntamente com um catalisador é aplicada. A aplicação da solução de acabamento pode ser feita no tecido ou no artigo acabado, conforme é conhecido no estado da técnica. Em geral, o agente reticulador e o catalisador de cura são aplicados imergindo-se o material celulósico num banho contendo a solução de acabamento, porém outros métodos, tais como pulverização, são conhecidos e podem ser usados para confeccionar os artigos têxteis da presente invenção. Outro método para produzir peças de vestuário resistentes a enrugamento envolve submeter uma peça prensada a uma câmara de reação contendo dióxido de enxofre, formaldeído e vapor, onde a reticulação de celulose ocorre in situ. Agentes reticuladores típicos incluem formaldeído, derivados de formaldeído (inclusive produtos de adição com uréia), e ésteres de carbamato. Outros agentes reticuladores são descritos em WO 89/12714 (ácidos policarboxílicos orgânicos), patente americana

No. 5.300.240 (ácidos fosfinicosuccínico e/ou fosfinicobisuccínico); patente americana No. 6.585.780 (ácidos policarboxílicos substituídos com fosfinato) e US 2003/0111633 A1. Essas referências são aqui incorporadas 5 por referência em sua totalidade.

Em uma concretização, uma fibra de interpolímero de etileno/α-olefina é preparada e então reticulada até cerca de 10% a 75% gel para uso no processo de preparação de um artigo aqui previsto. Em uma concretização, um fio 10 fiado no núcleo ("corespun") é então preparado compreendendo interpolímero de etileno/α-olefina como núcleo e outras fibras "duras" (fibras cardadas) como revestimento. Outras fibras duras poderiam incluir algodão puro, seda pura, linho puro, fibra de bambu, 15 tencel, viscose e suas misturas, ou mistura de poliéster/algodão. Em uma concretização, a outra fibra é algodão puro ou seda pura.

Além da fiação no núcleo (fibra curta), outros processos 20 de fiação de fio podem ser usados e incluem, porém não se restringem à fiação Siro ("Siro spinning") (fibra curta), revestimento simples (fibra curta ou contínua), revestimento duplo (cortado ou contínuo) ou revestimento por fluxo de ar (filamento contínuo). Em uma concretização, os fios são fiados no núcleo ou preparados 25 segundo o processo "siro spun". Tanto o estiramento nos dois sentidos ("bistretch") direções, como num único sentido (no sentido da trama) são contemplados na presente invenção.

Em uma concretização, a contagem de fio é de Ne 100 a Ne 30 7 desde tecidos para confecção de camisas a tecidos pesados, respectivamente. Em outra concretização, a contagem de fio é de Ne 90 a Ne 7, Ne 80 a Ne 7 ou Ne 70 a Ne 7. Em uma concretização, a faixa de contagem de fio é de Ne 50 a Ne 7.

35 O tingimento é realizado a uma faixa de temperatura de 60 a 200°C por cerca de 1-2 horas ou mais. Em certas concretizações, o tingimento é conduzido a uma

temperatura de cerca de 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 ou 200°C. O tecido pode ser em ponto de tafetá, sarja, textura em cesta, cetim, oxford, lona, sarja quebrada, "dobby", veludo. Em certas concretizações, o tecido é em 5 ponto de tafetá, sarja, textura em cesta, cetim, oxford. Em uma concretização, o tecido é de malha.

Um tecido acabado representativo possui as seguintes propriedades: Tenacidade: 50 lb (tecido para camisas), 75 lb (tecido pesado); resistência do tecido ao rasgamento: 10 4,5 lbs (tecido para camisa), 5,1 lb (tecido pesado) (medidos de acordo com ASTM D3107); resistência à abrasão > 1800 rpm (tecido para camisas), 35.000 (tecido pesado); tempo de absorção de água < 10 segundos tanto para tecido de camisas como para tecido pesado; encolhimento na 15 lavagem < 3% e nível de "stretch": 9-20%.

#### Métodos de Teste

Nos exemplos a seguir, são empregadas as técnicas analíticas seguintes:

##### Método GPG para as Amostras 1-4 e A-C

20 Um robô automatizado para manuseio de líquido equipado com uma agulha aquecida ajustada em 160°C é utilizado para adicionar 1,2,4-triclorobenzeno suficiente estabilizado com 300 ppm de Ionol para cada amostra de polímero secado para dar uma concentração final de 30 25 mg/ml. Uma pequena haste de agitação em vidro é colocada em cada tubo e as amostras aquecidas até 160°C durante 2 horas num agitador orbital aquecido girando a 250 rpm. A solução polimérica concentrada é então diluída até 1mg/ml utilizando o robô automatizado para manuseio de líquido e 30 a agulha aquecida ajustada em 160°C.

Um sistema Symyx Rapid GPC é usado para determinar os dados de peso molecular para cada amostra. Uma bomba Gilson 350 ajustada a uma taxa de escoamento de 2,0 ml/min é usada para bombear 1,2-diclorobenzeno purgado 35 com hélio estabilizado com 300 ppm de Ionol como fase móvel através de três colunas Plgel de 10 micrômetros ( $\mu\text{m}$ ) Mista B 300mm x 7,5 mm dispostas em série e

aquecidas até 160°C. Um detector Polymer Labs ELS 1000 é utilizado com o Evaporador ajustado em 250°C, o Nebulizador é ajustado em 165°C e a taxa de fluxo de nitrogênio ajustada em 1,8 SLM a uma pressão de 60-80 psi (400-600 kPa) N<sub>2</sub>. As amostras de polímero são aquecidas até 160°C e cada amostra injetada num laço de 250 µl utilizando o robô de manuseio de líquido e uma agulha aquecida. São utilizadas análises em série das amostras de polímero utilizando dois laços ligados e injeções de sobreposição. Os dados de amostra são coletados e analisados utilizando-se Software Symyx Epoch™. Os picos são manualmente integrados e as informações sobre peso molecular reportadas sem correção contra uma curva de calibração padrão de poliestireno.

15 Método CRYSTAF Padrão

As distribuições de ramificação são determinadas através de fracionamento por análise de cristalização (CRYSTAF) utilizando uma unidade CRYSTAF 200 da PolymerChar, Valencia, Espanha. As amostras são dissolvidas em 1,2,4-triclorobenzeno a 160°C (0,66mg/mL) durante 1 hora e estabilizadas a 95°C durante 45 minutos. As temperaturas de amostragem variam de 95 a 30°C a uma taxa de resfriamento de 0,2°C/min. Um detector infravermelho é utilizado para medir as concentrações da solução de polímero. A concentração solúvel cumulativa é medida à medida que o polímero cristaliza enquanto a temperatura é reduzida. A derivada analítica do perfil cumulativo reflete a distribuição de ramificação de cadeia curta do polímero.

30 A temperatura de pico CRYSTAF e a área são identificadas pelo módulo de análise de pico incluída no software CRYSTAF (Versão 2001.b, PolymerChar, Valencia, Espanha). A rotina de identificação de pico CRYSTAF identifica uma temperatura de pico como um máximo na curva dW/dT e a 35 área entre as maiores inflexões positivas em qualquer lado do pico identificado na curva de derivação. Para calcular a curva CRYSTAF, os parâmetros de processamento

preferidos estão com um limite de temperatura de 70°C e com parâmetros de suavização acima do limite de temperatura de 0,1, e abaixo do limite de temperatura de 0,3.

- 5   Método Padrão de DSC (Excluindo as Amostras 1-4 e A-C)  
Os resultados da Calorimetria Diferencial Exploratória  
são determinados utilizando um equipamento Q1000 DSC  
modelo TAI equipado com um acessório de resfriamento RCS  
e um amostrador automático. É utilizado um fluxo de gás  
10 de purga de nitrogênio de 50 ml/min. A amostra é prensada  
numa película fina e fundida na prensa a cerca de 175°C e  
então resfriada a ar até temperatura ambiente (25°C). 3-  
10 mg de material é então cortado num disco de 6mm de  
15 diâmetro, pesado com precisão, colocado num recipiente de  
alumínio leve (ca 50 mg) e então fechado. O comportamento  
térmico da amostra é investigado com o perfil de  
temperatura seguinte. A amostra é rapidamente aquecida  
até 180°C e mantida isotérmica durante 3 minutos para  
remover qualquer histórico térmico anterior. A amostra é  
20 então resfriada até -40°C a uma taxa de resfriamento de  
10°C/min e mantida a -40°C durante 3 minutos. A amostra é  
então aquecida até 150°C a uma taxa de aquecimento de  
10°C/min. As curvas de resfriamento e de segundo  
aquecimento são registradas.
- 25   O pico de fusão DSC é medido como o máximo em taxa de  
fluxo de aquecimento (W/g) com respeito à linha de  
referência linear traçada entre -30°C e o final da fusão.  
O calor de fusão é medido como a área sob a curva de  
fusão entre -30°C e o final da fusão utilizando uma linha  
30 de referência linear.
- Método GPC (Excluindo as Amostras 1-4 e A-C)  
O sistema cromatográfico de permeação de gel consiste de  
um instrumento Modelo PL-210 da Polymer Laboratories ou  
de um instrumento Modelo PL-220 da Polymer Laboratories.
- 35   A coluna e os compartimentos de carrosel são operados a  
140°C. São usadas três colunas Mixed-B de 10 microns da  
Polymer Laboratories. O solvente é o 1,2,4-

triclorobenzeno. As amostras são preparadas a uma concentração de 0,1 gramas de polímero em 50 mililitros de solvente contendo 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). As amostras são preparadas agitando-se levemente 5 durante 2 horas a 160°C. O volume de injeção utilizado é de 100 microlitros e a taxa de escoamento é de 1,0 ml/minuto.

A calibração do conjunto de coluna GPC é realizada com 21 padrões de poliestireno com distribuição de peso 10 molecular estreita com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000, dispostos em 6 misturas "coquetel" com pelo menos uma década de separação entre os pesos moleculares individuais. Os padrões são adquiridos da Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de 15 poliestireno são preparados a 0,025 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares iguais ou maiores que 1.000.000 e 0,05 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000. Os padrões de poliestireno são dissolvidos a 80°C com 20 leve agitação durante 30 minutos. As misturas de padrões estreitos são executadas primeiro e na ordem de peso molecular decrescente mais alto para minimizar a degradação. Os pesos moleculares de pico de padrão de poliestireno são convertidos em pesos moleculares de 25 polietileno utilizando a seguinte equação (conforme descrita em Williams e Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let. 6, 621 (1968)):  $M_{polietileno} = 0,431 (M_{poliestireno})$ .

Os cálculos de peso molecular equivalente de polietileno 30 são realizados utilizando o software Viscotek TriSEC versão 3.0.

#### Deformação Permanente à Compressão

A deformação permanente à compressão é medida de acordo com ASTM D 395. A amostra é preparada empilhando-se 35 discos redondos com 25,4 mm de diâmetro na espessura de 3,2mm, 2,0mm, e 0,25 mm até que se atinja uma espessura total de 12,7 mm. Os discos são cortados de placas moldadas por compressão de 12,7cm x 12,7 cm com uma

prensa quente sob as seguintes condições: pressão zero durante 3 minutos a 190°C, seguido de 86 MPa durante 2 minutos a 190°C, seguido de resfriamento dentro da prensa com água corrente fria a 86 MPa.

5 Densidade

As amostras para medição de densidade são preparadas de acordo com ASTM D 1928. As medições são efetuadas no prazo de uma hora de prensagem da amostra utilizando o Método B ASTM D792.

10 Módulo de Flexão/Secante/de Armazenamento

As amostras são moldadas por compressão utilizando ASTM D1928. Os módulos de flexão e secante 2% são medidos de acordo com ASTM D-790. O módulo de armazenamento é medido de acordo com ASTM D-5026-01 ou técnica equivalente.

15 Propriedades Ópticas

As películas com 0,4mm de espessura são moldadas por compressão utilizando uma prensa quente (Carver Modelo #4095-4PR1001R). As pelotas são colocadas entre folhas de politetrafluoroetileno, aquecidas até 190°C a 55 psi (380 kPa) durante 3 minutos, seguido de 1,3 MPa durante 3 minutos, e então 2,6 MPa durante 3 minutos. A película é então resfriada na prensa com água corrente fria a 1,3 MPa durante 1 minuto. As películas moldadas por compressão são usadas para medições ópticas, comportamento de tração, recuperação e relaxação de tensão.

A transparência é medida utilizando um BYK Gardner Haze-gard conforme especificado em ASTM D 1746.

30 O brilho a 45° é medido utilizando um Medidor de Brilho Microgloss 45° da BYK Garner conforme especificado em ASTM D-2457.

A opacidade interna é medida utilizando um BYK Gardner Haze-gard baseado no Procedimento A de ASTM D 1003. Óleo mineral é aplicado à superfície da película para remover riscos superficiais.

Propriedades Mecânicas - Tração, Histerese e Rasgamento  
O comportamento tensão-deformação em tensão uniaxial é

medido utilizando amostras de microtração segundo ASTM D 1708. As amostras são estiradas com um Instron a 500% min<sup>-1</sup> a 21°C. A resistência à tração e alongamento na ruptura são reportados de uma média de 5 amostras.

5 A histerese a 100% e 300% é determinada a partir de carga cíclica até 100% e 300% de deformação utilizando amostras de microtração ASTM D 1708 com um instrumento Instron<sup>TM</sup>. A amostra é carregada e descarregada a 267 min<sup>-1</sup> durante 3 ciclos a 21°C. Os experimentos cíclicos a 300% e 80°C 10 são conduzidos utilizando uma câmara ambiental. No experimento a 80°C, a amostra é deixada equilibrar durante 45 minutos à temperatura de teste antes do teste. No experimento cíclico com 300% de deformação e a 21°C, a tensão de retração a uma deformação de 150% do primeiro 15 ciclo de descarga é registrada. A recuperação percentual para todos os experimentos é calculada a partir do primeiro ciclo de descarga utilizando a deformação na qual a carga retornou à linha de referência. A recuperação percentual é definida como:

$$\% \text{ de recuperação} = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_s}{\varepsilon_f} \times 100$$

20 onde  $\varepsilon_f$  é a deformação considerada para a carga cíclica e  $\varepsilon_s$  é a deformação na qual a carga retorna à linha de referência durante o primeiro ciclo de descarga.

A relaxação de tensão é medida a uma deformação de 50 por cento e 37°C durante 12 horas utilizando um instrumento 25 INSTRON<sup>TM</sup> equipado com uma câmara ambiental. A geometria de calibração foi de 76 mm x 25 mm x 0,4 mm. Após equilibrar a 37°C durante 45 minutos na câmara ambiental, a amostra foi estirada até 50% de deformação a 333%min<sup>-1</sup>. A tensão foi registrada como função de tempo durante 12 30 horas. A relaxação de tensão percentual após 12 horas foi calculado utilizando a fórmula:

$$\% \text{ Relaxação de Tensão} = \frac{L_0 - L_{12}}{L_0} \times 100$$

onde  $L_0$  é a carga a uma deformação de 50% a 0 hora e  $L_{12}$  é

a carga a uma deformação de 50% após 12 horas.

Os experimentos de ruptura com entalhe por tração são conduzidos nas amostras que possuem uma densidade de 0,88 g/cc ou menos utilizando um instrumento INSTRON™. A 5 geometria consiste de uma seção de aferição de 76mm x 13mm x 0,4mm com um corte por entalhe de 2 mm na amostra na metade de seu comprimento. A amostra é distendida a 10 508mm min<sup>-1</sup> a 21°C até que se quebre. A energia de ruptura é calculada como a área sob a curva de tensão-alongamento até deformação na carga máxima. É reportada uma média de pelo menos 3 amostras.

#### TMA

A Análise Termomecânica (Temperatura de Penetração) é conduzida em discos moldados por compressão com 30mm de 15 diâmetro x 3,3mm de espessura, formados a 180°C e sob pressão de moldagem de 10 MPa durante 5 minutos e então resfriados rapidamente ao ar. O instrumento utilizado é o TMA 7 da Perkin Elmer. No teste, uma sonda com ponta com 1,5mm de raio (P/N N519-0416) é aplicada à superfície do 20 disco de amostra com força de 1N. A temperatura é elevada em 5°C/ min a partir de 25°C. A distância de penetração da sonda é medida como função de temperatura. O experimento termina quando a sonda tiver penetrado 1mm na amostra.

#### DMA

A Análise Mecânica Dinâmica (DMA) é medida em discos moldados por compressão formados numa prensa quente a 180°C a uma pressão de 10 MPa durante 5 minutos e então resfriados a água na prensa a 90°C/min. O teste é 30 conduzido utilizando um reômetro de tensão controlada (TA Instruments) equipado com fixadores em cantiléver duplo para teste de torsão.

Uma placa de 1,5mm é prensada e cortada numa barra de dimensões 32x12mm. A amostra é fixada em ambas as 35 extremidades entre fixadores separados em 10mm (separação de pega  $\Delta L$ ) e submetida a sucessivas etapas de temperatura de -100°C a 200°C (5°C por etapa). Em cada

temperatura, o módulo de torsão  $G'$  é medido numa freqüência angular de 10 rad/s, a amplitude de deformação sendo mantida entre 0,1 por cento e 4 por cento para garantir que o torque seja suficiente e que a medição permaneça no regime linear.

Uma força estática inicial de 10g é mantida (modo de auto-tensão) para evitar afrouxamento na amostra quando a expansão térmica ocorrer. Como consequência, a separação de pega  $\Delta L$  aumenta com a temperatura, especialmente acima do ponto de fusão ou de amolecimento da amostra de polímero. O teste para na temperatura máxima ou quando o espaço entre os fixadores atinge 65 mm.

#### Índice de Fusão

O índice de fusão, ou  $I_2$ , é medido de acordo com ASTM D 1238, Condição 190°C/2,16 kg. O índice de fusão, ou  $I_{10}$ , é também medido de acordo com ASTM D 1238, Condição 190°C/10 kg.

#### ATREF

A análise de Fracionamento por Eluição e Elevação de Temperatura Analítica (ATREF) é conduzida de acordo com o método descrito em USP 4.798.081 e Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobeloch, D.C.; Peat, I.R.; *Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, J. Polym. Sci.*, 20, 441-455 (1982), que são aqui incorporados por referência em sua totalidade. A composição a ser analisada é dissolvida em triclorobenzeno e deixada cristalizar numa coluna contendo um suporte inerte (esfera de aço inoxidável) reduzindo-se lentamente a temperatura para 20°C a uma taxa de resfriamento de 0,1°C/min. A coluna é equipada com um detector infravermelho. Uma curva de cromatograma ATREF é então gerada eluindo-se a amostra cristalizada de polímero da coluna aumentando-se lentamente a temperatura do solvente de eluição (triclorobenzeno) de 20 para 120°C a uma taxa de 1,5°C/min.

#### Análise $^{13}\text{C}$ NMR

As amostras são preparadas adicionando-se aproximadamente

3g de uma mistura 50/50 de tetracloroetano-d<sup>2</sup>/ortodiclorobenzeno a uma amostra de 0,4 g num tubo NMR 10mm. As amostras são dissolvidas e homogeneizadas aquecendo-se o tubo e seu conteúdo até 150°C. Os dados 5 são coletados utilizando um espectrômetro JEOL ECLIPSE™ 400 MHZ ou um espectrômetro Varian Unity PLUS™ 400 MHZ, correspondendo a uma freqüência de ressonância <sup>13</sup>C de 100,5 MHz. Os dados são adquiridos utilizando 4000 transientes por arquivo de dados com um retardo de 10 repetição de pulso de 6 segundos. Para obter sinal-ruído mínimo para análise quantitativa, arquivos de dados múltiplos são adicionados. A largura espectral é de 25.000 Hz com um tamanho de arquivo mínimo de pontos de dados de 32K. As amostras são analisadas a 130°C numa 15 sonda de banda larga de 10mm. A incorporação de comonômero é determinada utilizando um método triade Randall (Randall, J.C.; JMS-Rev.Macromol.Chem.Phys., C29, 201-317 (1989) aqui incorporado por referência em sua totalidade.

20 Fracionamento de Polímero através de TREF

O fracionamento TREF em larga escala é conduzido dissolvendo-se 15-20g de polímero em 2 litros de 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) agitando-se por 4 horas a 160°C. A solução de polímero é forçada com 15 psig (100 kPa) de 25 nitrogênio numa coluna de aço de 3 polegadas por 4 pés (7,6cm x 12 cm) carregada com uma mistura 60:40 (v:v) de glóbulos de vidro esféricos de qualidade técnica de malha 30-40(600-425 µm) (da Potters Industries, HC 30 Box 20, Brownwood, TX, 76801) e uma esfera de fio cortado em aço 30 inoxidável com 0,028"diâmetro (0,7mm) (da Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY 14120). A coluna é imersa numa camisa de óleo termicamente controlada, ajustada inicialmente em 160°C. A coluna é primeiramente resfriada balisticamente em até 125°C, e então lentamente 35 resfriada para 20°C a 0,04°C por minuto e mantida durante 1 hora. TCB fresco é introduzido a cerca de 65 ml/min enquanto a temperatura é aumentada para 0,167°C por

minuto.

Porções de eluente de aproximadamente 2000 ml da coluna TREF preparatória são coletadas num coletor de fração aquecida de 16 estações. O polímero é concentrado em cada 5 fração utilizando um evaporador rotativo até que permaneça cerca de 50 a 100 ml da solução de polímero. As soluções concentradas são deixadas repousar da noite para o dia antes da adição de metanol excedente, filtração e enxágüe (aprox.300-500 ml de metanol incluindo o enxágüe 10 final). A etapa de filtração é realizada numa estação de filtração de 3 posições assistida por vácuo utilizando papel de filtro revestido com 5,0  $\mu\text{m}$  de politetrafluoroetileno (da Osmonics Inc., Cat.# Z50WP04750). As frações filtradas são secadas da noite 15 para o dia num forno a vácuo a 60°C e pesadas numa balança analítica antes de teste adicional.

#### Resistência de Fundido

A Resistência de Fundido (MS) é medida utilizando-se um reômetro capilar adaptado a uma matriz 20:1 com diâmetro 20 de 2,1mm com um ângulo de entrada de aproximadamente 45 graus. Após equilibrar as amostras a 190°C durante 10 minutos, o pistão é operado a uma velocidade de 1 polegada/minuto (2,54 cm/minuto). A temperatura padrão de teste é de 190°C. A amostra é puxada uniaxialmente para 25 um conjunto de "nips" de aceleração localizados 100mm abaixo da matriz com uma aceleração de 2,4mm/seg<sup>2</sup>. A força de tração necessária é registrada como função da velocidade de compensação dos cilindros de compressão. A força de tração máxima obtida durante o teste é definida 30 como a resistência de fundido. No caso de fundido de polímero exibindo ressonância de estiramento, a força de tração antes do início da ressonância de estiramento foi considerada como resistência de fundido. A resistência de fundido é registrada em centiNewtons ("cN").

#### 35 Catalisadores

O termo "da noite para o dia", se utilizado, refere-se a um tempo de aproximadamente 16-18 horas, o termo

"temperatura ambiente" refere-se a uma temperatura de 20-25°C e o termo "alcanos mistos" refere-se a uma mistura comercialmente obtida de hidrocarbonetos alifáticos C<sub>6</sub>-<sub>9</sub> disponível no comércio sob a marca ISOPAR E® da Exxon 5 Mobil Chemical Company. Caso o nome de um composto na presente invenção não esteja de acordo com sua representação estrutural, a representação estrutural terá prioridade. A síntese de todos os complexos metálicos e a preparação de todos os experimentos de 10 triagem/identificação foram conduzidas numa atmosfera de nitrogênio seco utilizando técnicas de caixa seca. Todos os solventes utilizados foram de grau HPLC e secados antes do uso.

MMAO refere-se a metilalumoxano modificado, um 15 metilalumoxano modificado com triisobutilalumínio comercializado pela Akzo Nobel Corporation.

A preparação do Catalisador (B1) é conduzida como segue.  
a). Preparação de (1-metiletíl)(2-hidroxi-3,5-di(t-butil)fenil)metilimina  
20 3,5-Di-t-butilsalicilaldeído (3,00g) é adicionado a 10ml de isopropilamina. A solução torna-se amarelo-clara rapidamente. Após agitação à temperatura ambiente por 3 horas, voláteis são removidos sob vácuo para dar um sólido cristalino amarelo-claro (97 por cento de 25 rendimento).

b). Preparação de dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfeníleno)(1-(N-(1-metiletíl)imino)metil)(2-oxo)zircônio

Uma solução de (1-metiletíl)(2-hidroxi-3,5-di(t-butil)fenil)imina (605mg, 2,2 mmol) em 5 ml de tolueno é lentamente adicionada a uma solução de Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub> (500 mg, 1,1 mmol) em 50 ml de tolueno. A solução amarelo-escura resultante é agitada durante 30 minutos. O solvente é removido sob pressão reduzida para dar o 35 produto desejado na forma de um sólido marrom-avermelhado.

A preparação do catalisador (B2) é conduzida como segue.

a). Preparação de (1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imina

2-metilciclohexilamina (8,44 ml, 64,0 mmol) é dissolvida em metanol (90 ml) e di-t-butilsalicaldeído (10,00g, 42,67 mmol) é adicionado. A mistura de reação é agitada durante três horas e então resfriada até -25° C durante 12 horas. O precipitado sólido amarelo resultante é coletado por filtração e lavado com metanol frio (2 x 15 ml) e então secado sob pressão reduzida. O rendimento é de 11,17 g de um sólido amarelo.  $^1\text{H}$ NMR é compatível com o produto desejado como uma mistura de isômeros.

b). Preparação de dibenzil bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)zircônio

Uma solução de bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imina (7,63g, 23,2 mmol) em 200 ml de tolueno é lentamente adicionada a uma solução de  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  (5,28g, 11,6 mmol) em 600 ml de tolueno. A solução amarelo-escura resultante é agitada durante 1 hora a 25°C. A solução é diluída com 680 ml de tolueno para dar uma solução com uma concentração de 0,00783M.

Cocatalisador 1. Uma mistura de sais de tetracis(pentafluorofenil)borato de metildi(alquil C<sub>14-18</sub>)amônio (adiante designado borato de armênio), preparada através de reação de uma trialquilamina de cadeia longa (ARMEEN<sup>TM</sup>M2HT, da Akzo Nobel, Inc.), HCl e Li[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], substancialmente conforme descrito em USP 5.919.9883, Ex. 2.

Cocatalisador 2 - Sal de bis(tris(pentafluorofenil)-alumano)-2-undecilimidazolida de C<sub>14-18</sub> alquildimetilâmônio misto, preparado de acordo com USP 6.395.671, Ex. 16.

Agentes de Translado. Os agentes de translado empregados incluem dietilzinc (DEZ, SA1), di(i-butil)zinc (SA2), di(n-hexil)zinc (SA3), trietilalumínio (TEA, SA4), trioctilalumínio (SA5), trietilgálio (SA6), i-butilalumínio bis(dimetil(t-butil)siloxano) (SA7), i-

5 butilalumínio bis(di(trimetilsilil)amida) (SA8),  
di(piridina-2-metóxido)de n-octilalumínio (SA9), bis(n-octadecil)i-butilalumínio (SA10), i-butilalumínio  
bis(di(n-pentil)amida) (SA11), bis(2,6-di-t-  
butilfenóxido)de n-octilalumínio (SA12), n-octilalumínio  
di(etil(1-naftil)amida) (SA13), bis(t-butildimetilsilóxido)de etilalumínio (SA14), etilalumínio  
di(bis(trimetilsilil)amida) (SA15), etilalumínio  
bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) (SA16), n-octilalumínio  
10 bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azaciclohetanoamida) (SA17), bis(dimetyl(t-butil)silóxido de n-octilalumínio (SA18), (2,6-difenilfenóxido) de etilzinc (SA19) e (t-butóxido) de etilzinc (SA20).

15 Exemplos 1-4, Comparativo A-C

15 Condições Gerais de Polimerização Paralela de Alta Produtividade

As polimerizações são conduzidas utilizando um reator de polimerização paralela de alta produtividade (PPR) da Symyx Technologies, Inc. e operado substancialmente de acordo com USP's 6.248.540, 6.030.917, 6.362.309, 6.306.658 e 6.316.663. As copolimerização de etileno são conduzidas a 130°C e 200 psi (1,4 MPa) com etileno sob demanda utilizando 1,2 equivalentes de cocatalisador 1 com base no catalisador total utilizado (1,1 equivalentes quando MMAO está presente). Uma série de polimerizações são conduzidas num reator de pressão paralelo (PPR) contendo 48 células individuais de reator numa série de 6x8 que são equipados com um tubo de vidro pré-pesado. O volume de trabalho em cada célula de reator é de 6000 µl. Cada célula tem pressão e temperatura controladas com agitação provida por palhetas de agitação individuais. O gás de monômero e gás de resfriamento rápido são injetados diretamente na unidade PPR e controlados por válvulas automáticas. Os reagentes líquidos são roboticamente adicionados em cada célula de reator através de seringas e o solvente do reservatório é alcano misto. A ordem de adição é solvente de alcanos mistos

(4ml), etileno, comonômero de 1-octeno (1ml), cocatalisador 1 ou mistura de cocatalisador 1/MMAO, agente de translado e catalisador ou mistura de catalisador. Quando uma mistura de cocatalisador 1 e MMAO 5 ou uma mistura de dois catalisadores é utilizada, os reagentes são premisturados num frasco pequeno imediatamente antes da adição ao reator. Quando um reagente é omitido num experimento, a ordem de adição acima é mantida. As polimerizações são conduzidas por 10 aproximadamente 1-2 minutos, até que os consumos predeterminados de etileno sejam alcançados. Após resfriamento rápido com CO, os reatores são resfriados e os tubos de vidro descarregados. Os tubos são transferidos para uma unidade de centrifuga/secagem a 15 vácuo e secados durante 12 horas a 60°C. Os tubos contendo polímero seco são pesados e a diferença entre esse peso e o peso vazio dá o rendimento líquido do polímero. Os resultados estão contidos na Tabela 1. Na Tabela 1 e em outra parte do pedido, os compostos 20 comparativos são indicados com um asterisco (\*).

Os Exemplos 1-4 demonstram a síntese de copolímeros lineares em bloco através da presente invenção conforme evidenciado pela formação de um copolímero de MWD muito estreito, essencialmente monomodal quando DEZ está 25 presente e de um produto de distribuição de peso molecular amplo, bimodal (uma mistura de polímeros produzidos separadamente) na ausência de DEZ. Devido ao fato de o Catalisador (A1) ser conhecido por incorporar mais octeno do que o Catalisador (B1), os blocos e 30 segmentos diferentes dos copolímeros resultantes da invenção são distinguíveis com base na ramificação ou densidade.

Tabela 1

Ex.	Cat. (A1) ( $\mu$ mol)	Cat. (B1) ( $\mu$ mol)	Cocat ( $\mu$ mol)	MMAO ( $\mu$ mol)	Agente de translado ( $\mu$ mol)	Rendimento (g)	Mn	Mw/Mn hexilas <sup>1</sup>
A*	0.06	-	0.066	0.3	-	0.1363	300502	3.32
B*	-	0.1	0.110	0.5	-	0.1581	36957	1.22
C*	0.06	0.1	0.176	0.8	-	0.2038	45526	5.30 <sup>2</sup>
1	0.06	0.1	0.192	-	DEZ (8.0)	0.1974	28715	1.19
2	0.06	0.1	0.192	-	DEZ (80.0)	0.1468	2161	1.12
3	0.06	0.1	0.192	-	TEA (8.0)	0.208	22675	1.71
4	0.06	0.1	0.192	-	TEA (80.0)	0.1879	3338	4.6
							1.54	9.4

<sup>1</sup> teor de cadeia C<sub>6</sub> ou maior por 1000 carbonos

<sup>2</sup> distribuição de peso molecular bimodal

Pode-se observar que os polímeros produzidos de acordo com a invenção possuem uma polidispersidade ( $M_w/M_n$ ) relativamente estreita e teor de copolímero em bloco maior (trímero, tetrâmero, ou maior) do que os polímeros 5 preparados na ausência de agente de translado.

Dados mais caracterizantes para os polímeros da Tabela 1 são determinados por referência às Figuras. Mais especificamente, os resultados DSC e ATREF mostram o seguinte:

10 A curva DSC para o polímero do Exemplo 1 mostra um ponto de fusão de 115,7°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 158,1 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 34,5°C com uma área de pico de 52,9 por cento. A diferença entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 81,2°C.

15 A curva DSC para o polímero do Exemplo 2 mostra um pico com um ponto de fusão de 109,7°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 214,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 46,2°C com uma área de pico de 57,0 por cento. A diferença entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 20 63,5°C.

A curva DSC para o polímero do Exemplo 3 mostra um pico com um ponto de fusão de 120,7°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 160,1 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 66,1°C com uma área de pico de 71,8 25 por cento. A diferença entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 54,6°C.

A curva DSC para o polímero do Exemplo 4 mostra um pico com um ponto de fusão de 104,5°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 170,7 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 30°C com uma área de pico de 18,2 por cento. A diferença entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 30 74,5°C.

A curva DSC para o Comparativo A mostra um ponto de fusão de 90,0°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 86,7 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 48,5°C 35 com uma área de pico de 29,4 por cento. Esses dois valores são consistentes com uma resina de baixa densidade. A diferença entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de

41,8°C.

A curva DSC para o Comparativo B mostra um ponto de fusão de 129,8°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 237,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 5 82,4°C com uma área de pico de 83,7 por cento. Ambos valores são compatíveis com uma resina cuja densidade é alta. A diferença entre o DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 47,4°C. A curva DSC para o Comparativo C mostra um ponto de fusão de 125,3°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 143,0 J/g. A 10 curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 81,8°C com uma área de pico de 34,7 por cento, bem como um pico cristalino mais baixo a 52,4°C. A separação entre os dois picos é compatível com a presença de um polímero de alta cristalinidade e de baixa cristalinidade. A 15 diferença entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 43,5°C.

Exemplos 5-19 - Exemplos Comparativos D-F, Polimerização em Solução Contínua, Catalisador A1/B2+DEZ

As polimerizações em solução contínua são conduzidas num reator autoclave controlado por computador equipado com 20 um agitador interno. Solvente de alcanos mistos purificado (ISOPAR™ E da Exxon Mobil Chemical Company), etileno a 2,70 libras/hora (1,22 kg/hora), 1-octeno, e hidrogênio (se utilizado) são supridos para um reator de 3,8L equipado com uma camisa para controle de temperatura 25 e um termopar interno. A alimentação de solvente ao reator é medida através de um controlador de massa-fluxo. Uma bomba diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e a pressão ao reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral é tomada para 30 prover fluxos de jato para as linhas de injeção de catalisador e cocatalisador 1 e para o agitador do reator. Esses fluxos são medidos através de medidores de fluxo de massa Micro-Motion e controlados através de válvulas de controle ou através de ajuste manual de 35 válvulas de agulha. O solvente restante é combinado com 1-octeno, etileno, e hidrogênio (quando utilizado) e alimentado ao reator. Um controlador de fluxo de massa é

usado para liberar hidrogênio para o reator quando necessário. A temperatura da solução de solvente/monômero é controlada mediante o uso de um trocador de calor antes do ingresso no reator. A corrente entra pelo fundo do reator. As soluções de componente de catalisador são medidas utilizando-se bombas e medidores de fluxo de massa e são combinadas com o solvente de lavagem de catalisador e introduzidas pelo fundo do reator. O reator é operado cheio de líquido a 500 psig (3,45 MPa) com agitação vigorosa. O produto é removido pelas linhas de saída no topo do reator. Todas as linhas de saída do reator são rastreadas com vapor e isoladas. A polimerização é interrompida mediante adição de uma pequena quantidade de água na linha de saída juntamente com quaisquer estabilizantes ou outros aditivos e passando-se a mistura por um misturador estático. A corrente de produto é então aquecida mediante passagem por um trocador de calor antes da desvolatização. O produto polimérico é recuperado através de extrusão utilizando-se uma extrusora desvolatizante e peletizador refrigerado a água. Detalhes e resultados do processo estão contidos na Tabela 2. As propriedades selecionadas de polímero constam da Tabela 3.

Tabela 2 - Detalhes de Processo para Preparação de polímeros Representativos

Ex.	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> kg/hr	Solv. kg/hr	H <sub>2</sub> SCCm <sup>1</sup>	T °C	Cat A1 <sup>2</sup> ppm	Fluxo Cat por catA1 ppm	Cat B2 <sup>3</sup> ppm	Fluxo B2 kg/hr	Conc. DEZ %	Fluxo DEZ kg/hr	Conc. cocat ppm	Fluxo cocat kg/hr	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>4</sup> [DEZ] <sup>4</sup>	Taxa polí- mero <sup>5</sup> kg/hr	Conv % <sup>6</sup>	Sóli- dos %	Efic. <sup>7</sup>
D*	1.63	12.7	29.90	120	142.2	0.14	—	—	0.19	0.32	820	0.17	536	1.81	88.8	11.2	95.2
E*	"	9.5	5.00	"	—	—	109	0.10	0.19	"	1743	0.40	485	1.47	89.9	11.3	126.8
F*	"	11.3	251.6	"	71.7	0.06	30.8	0.06	—	—	"	0.11	—	1.55	88.5	10.3	257.7
5	"	"	—	"	0.14	30.8	0.13	0.17	0.43	"	0.26	419	1.64	89.6	11.1	118.3	
6	"	"	4.92	"	"	0.10	30.4	0.08	0.17	0.32	"	0.18	570	1.65	89.3	11.1	172.7
7	"	"	21.70	"	"	0.07	30.8	0.06	0.17	0.25	"	0.13	718	1.60	89.2	10.6	244.1
8	"	"	36.90	"	"	0.06	"	"	"	0.10	"	0.12	1778	1.62	90.0	10.8	261.1
9	"	"	78.43	"	"	"	"	"	"	0.04	"	"	4596	1.63	90.2	10.8	267.9
10	"	"	0.00	123	71.1	0.12	30.3	0.14	0.34	0.19	1743	0.08	415	1.67	90.31	11.1	131.1
11	"	"	"	120	71.1	0.16	"	0.17	0.80	0.15	1743	0.10	249	1.68	89.56	11.1	100.6
12	"	"	"	121	71.1	0.15	"	0.07	"	0.09	1743	0.07	396	1.70	90.02	11.3	137.0
13	"	"	"	122	71.1	0.12	"	0.06	"	0.05	1743	0.05	653	1.69	89.64	11.2	161.9
14	"	"	"	120	71.1	0.05	"	0.29	"	0.10	1743	0.10	395	1.41	89.42	9.3	114.1
15 2.45	"	"	"	"	71.1	0.14	"	0.17	"	0.14	1743	0.09	282	1.80	89.33	11.3	121.3
16	"	"	"	122	71.1	0.10	"	0.13	"	0.07	1743	0.07	485	1.78	90.11	11.2	159.7
17	"	"	"	121	71.1	0.10	"	0.14	"	0.08	1743	"	506	1.75	89.08	11.0	155.6
18 0.69	"	"	121	71.1	"	"	0.22	"	0.11	1743	0.10	331	1.25	89.93	8.8	90.2	
19 0.32	"	"	122	71.1	0.06	"	"	"	0.09	1743	0.08	367	1.16	90.74	8.4	106.0	

\* Exemplo Comparativo, não exemplo da invenção

<sup>1</sup> padrão cm<sup>3</sup>/min

<sup>2</sup> Dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido) (2-isopropilfenil) (α-naftalen-2-diil) (6-piridin-2-diil)metano]háfnio

<sup>3</sup> Dibenzil bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)zircônio

<sup>4</sup> razão molar no reator

<sup>5</sup> taxa de produção de polímero

<sup>6</sup> conversão percentual de etileno no reator

<sup>7</sup> eficiência, kg polímero/g M onde g M = g Hf + g Zr

Tabela 3 Propriedades de Polímeros Representativos

Ex.	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	I <sub>2</sub>	I <sub>10</sub>	I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>n</sub> (g/mol)	Mw/Mn	Calor de fusão (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>crystaf</sub> (°C)	T <sub>m-</sub> crystaf (°C)	Área de pico CRYSTAF (percentual)
D*	0.8627	1.5	10.0	6.5	110,00	55,800	2.0	32	37	45	30	7	99
E*	0.9378	7.0	39.0	5.6	65,000	33,300	2.0	183	124	113	79	45	95
F*	0.8895	0.9	12.5	13.4	137,300	9,980	13.8	90	125	111	78	47	20
5	0.8786	1.5	9.8	6.7	104,600	53,200	2.0	55	120	101	48	72	60
6	0.8785	1.1	7.5	6.5	109600	53300	2.1	55	115	94	44	71	63
7	0.8825	1.0	7.2	7.1	118,500	53,100	2.2	69	121	103	49	72	29
8	0.8828	0.9	6.8	7.7	129,000	40,100	3.2	68	124	106	80	43	13
9	0.8836	1.1	9.7	9.1	129600	28700	4.5	74	125	109	81	44	16
10	0.8784	1.2	7.5	6.5	113,100	58,200	1.9	54	116	92	41	75	52
11	0.8818	9.1	59.2	6.5	66,200	36,500	1.8	63	114	93	40	74	25
12	0.8700	2.1	13.2	6.4	101,500	55,100	1.8	40	113	80	30	83	91
13	0.8718	0.7	4.4	6.5	132,100	63,600	2.1	42	114	80	30	81	8
14	0.9116	2.6	15.6	6.0	81,900	43,600	1.9	123	121	106	73	48	92
15	0.8719	6.0	41.6	6.9	79,900	40,100	2.0	33	114	91	32	82	10
16	0.8758	0.5	3.4	7.1	148,500	74,900	2.0	43	117	96	48	69	65
17	0.8757	1.7	11.3	6.8	107,500	54,000	2.0	43	116	96	43	73	57
18	0.9192	4.1	24.9	6.1	72,000	37,900	1.9	136	120	106	70	50	94
19	0.9344	3.4	20.3	6.0	76,800	39,400	1.9	169	125	112	80	45	88

Os polímeros resultantes são testados através de DSC e ATREF como nos exemplos anteriores. Os resultados são os seguintes:

5 A curva DSC para o polímero do Exemplo 5 mostra um pico com um ponto de fusão de 119,6°C (Tm) com um calor de fusão de 60,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 47,6°C com uma área de pico de 59,5 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 72,0°C.

10 A curva DSC para o polímero do Exemplo 6 mostra um pico com um ponto de fusão de 115,2°C (Tm) com um calor de fusão de 60,4 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 44,2°C com uma área de pico de 62,7 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 71,0°C.

15 A curva DSC para o polímero do Exemplo 7 mostra um pico com um ponto de fusão de 121,3°C (Tm) com um calor de fusão de 69,1 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 49,2°C com uma área de pico de 29,4 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 72,1°C.

20 A curva DSC para o polímero do Exemplo 8 mostra um pico com um ponto de fusão de 123,5°C (Tm) com um calor de fusão de 67,9 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 80,1°C com uma área de pico de 12,7 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 43,4°C.

25 A curva DSC para o polímero do Exemplo 9 mostra um pico com um ponto de fusão de 124,6°C (Tm) com um calor de fusão de 73,5 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 80,8°C com uma área de pico de 16,0 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 43,8°C.

30 A curva DSC para o polímero do Exemplo 10 mostra um pico com um ponto de fusão de 115,6°C (Tm) com um calor de fusão de 60,7 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 40,9°C com uma área de pico de 52,4 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 74,7°C.

35 A curva DSC para o polímero do Exemplo 11 mostra um pico com um ponto de fusão de 113,6°C (Tm) com um calor de fusão de 70,4 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 39,6°C com uma área de pico de 25,2

por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 74,1°C. A curva DSC para o polímero do Exemplo 12 mostra um pico com um ponto de fusão de 113,2°C (Tm) com um calor de fusão de 48,9 J/g. A curva CRYSTAF correspondente não 5 mostra nenhum pico igual ou superior a 30°C (Tcrystaf para fins de cálculo adicional é portanto ajustado em 30°C). O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 83,2°C.

A curva DSC para o polímero do Exemplo 13 mostra um pico com um ponto de fusão de 114,4°C (Tm) com um calor de 10 fusão de 49,4 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 33,8°C com uma área de pico de 7,7 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 84,4°C.

A curva DSC para o polímero do Exemplo 14 mostra um pico com um ponto de fusão de 120,8°C (Tm) com um calor de 15 fusão de 127,9 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 72,9°C com uma área de pico de 92,2 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 47,9°C.

A curva DSC para o polímero do Exemplo 15 mostra um pico com um ponto de fusão de 114,3°C (Tm) com um calor de 20 fusão de 36,2 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 32,3°C com uma área de pico de 9,8 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 82,0°C.

A curva DSC para o polímero do Exemplo 16 mostra um pico com um ponto de fusão de 116,6°C (Tm) com um calor de 25 fusão de 44,9 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 48,0°C com uma área de pico de 65,0 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 68,6°C.

A curva DSC para o polímero do Exemplo 17 mostra um pico com um ponto de fusão de 116,0°C (Tm) com um calor de 30 fusão de 47,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 43,1°C com uma área de pico de 56,8 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 72,9°C.

A curva DSC para o polímero do Exemplo 18 mostra um pico com um ponto de fusão de 120,5°C (Tm) com um calor de 35 fusão de 141,8 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 70,0°C com uma área de pico de 94,0 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 50,5°C.

A curva DSC para o polímero do Exemplo 19 mostra um pico com um ponto de fusão de 124,8°C (Tm) com um calor de fusão de 174,8 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 79,9°C com uma área de pico de 87,9 5 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 45,0°C.

A curva DSC para o polímero do Comparativo D mostra um pico com um ponto de fusão de 37,3°C (Tm) com um calor de fusão de 31,6 J/g. A curva CRYSTAF correspondente não mostra nenhum pico igual a ou acima de 30,0°C. Esses dois 10 valores são compatíveis com uma resina de baixa densidade. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 7,3°C.

A curva DSC para o polímero do Comparativo E mostra um pico com um ponto de fusão de 124,0°C (Tm) com um calor de fusão de 179,3 J/g. A curva CRYSTAF correspondente 15 mostra o pico mais alto a 79,3°C com uma área de pico de 94,6 por cento. Esses dois valores são compatíveis com uma resina cuja densidade é alta. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 44,6°C.

A curva DSC para o polímero do Comparativo F mostra um 20 pico com um ponto de fusão de 124,8°C (Tm) com um calor de fusão de 90,4 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 77,6°C com uma área de pico de 19,5 por cento. A separação entre os dois picos é 25 compatível com a presença tanto de um polímero de alta cristalinidade como de um polímero de baixa cristalinidade. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 47,2°C.

#### Teste de Propriedade Física

As amostras de polímero são avaliadas quanto às 30 propriedades físicas tais como propriedades de resistência a alta temperatura, conforme comprovado pelo teste de temperatura TMA, resistência à blocagem de pelota, recuperação a alta temperatura, deformação permanente à compressão a alta temperatura e relação de 35 módulo de armazenamento,  $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$ . Diversos polímeros disponíveis no comércio são incluídos nos testes: Comparativo G\* é um copolímero de etileno/1-

octeno substancialmente linear (AFFINITY®, da The Dow Chemical Company), Comparativo H\* é um copolímero de etileno/1-octeno elastomérico, substancialmente linear (AFFINITY® EG8100, da The Dow Chemical Company),  
5 Comparativo I é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (AFFINITY® PL1840, da The Dow Chemical Company), Comparativo J é um copolímero em tribloco de estireno/butadieno/estireno hidrogenado (KRATON™ G1652, da KRATON Polymers), Comparativo K é um  
10 vulcanizado termoplástico (TPV, uma mistura de poliolefina contendo nela disperso um elastômero reticulado). Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades Mecânicas a Alta Temperatura

Ex.	Penetração TMA-1mm (°C)	Resistência à blocagem de pelota 1b/pé <sup>2</sup> (kPa)	G' (25 °C) / G' (100 °C)	Recuperação 300% deformação (80 °C) (percentual)	Deformação permanente à compressão (70 °C) (percentual)
D*	51	-	9	Falha	-
E*	130	-	18	-	-
F*	70	141 (6.8)	9	Falha	100
5	104	0 (0)	6	81	49
6	110	-	5	-	52
7	113	-	4	84	43
8	111	-	4	Falha	41
9	97	-	4	-	66
10	108	-	5	81	55
11	100	-	8	-	68
12	88	-	8	-	79
13	95	-	6	84	71
14	125	-	7	-	-
15	96	-	5	-	58
16	113	-	4	-	42
17	108	0 (0)	4	82	47
18	125	-	10	-	-
19	133	-	9	-	-
G*	75	463 (22.2)	89	Falha	100
H*	70	213 (10.2)	29	Falha	100
I*	111	-	11	-	-
J*	107	-	5	Falha	100
K*	152	-	3	-	40

Na Tabela 4, o Comparativo F (que é uma mistura física dos dois polímeros resultantes de polimerizações simultâneas utilizando catalisador A1 e B1) possui uma temperatura de penetração de 1mm de cerca de 70°C, ao passo que os 5 Exemplos 5-9 possuem uma temperatura de penetração de 1mm de 100°C ou maior. Além disso, os exemplos 10-19 possuem uma temperatura de penetração de 1mm maior que 85°C, sendo que a maioria tem uma temperatura TMA de 1mm superior a 90°C ou ainda maior que 100°C. Isso mostra que 10 os polímeros novos possuem melhor estabilidade dimensional a temperaturas mais altas, se comparados com uma mistura física. O Comparativo J (um SEBS comercial) possui uma boa temperatura TMA de 1mm de cerca de 107°C, mas uma deformação permanente à compressão muito precária 15 (alta temperatura 70°C) de cerca de 100%, tendo também apresentado falha na recuperação (quebra de amostra) durante uma recuperação de deformação de 300% a alta temperatura (80°C). Assim, os polímeros exemplificados possuem uma combinação inédita de propriedades não 20 disponíveis mesmo em alguns elastômeros termoplásticos de alto desempenho encontrados no comércio.

De forma similar, a Tabela 4 mostra uma relação de módulo de armazenamento baixa (boa),  $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$  para os polímeros da invenção de 6 ou menos, sendo que uma 25 mistura física (Comparativo F) possui uma relação de módulo de armazenamento de 9 e um copolímero de etileno/octeno aleatório (Comparativo G) de densidade similar possui uma relação de módulo de armazenamento de magnitude maior (89). É desejável que a relação de módulo 30 de armazenamento de um polímero seja tão próxima de 1 quanto possível. Tais polímeros não serão relativamente afetados por temperatura, e os artigos fabricados feitos com tais polímeros podem ser proveitosamente empregados numa ampla faixa de temperatura. Essa característica de 35 baixa relação de módulo de armazenamento e independência de temperatura é particularmente útil em aplicações de elastômero tal como em formulações adesivas sensíveis à

pressão.

Os dados na Tabela 4 também mostram que os polímeros da invenção possuem resistência à blocagem de pelota melhorada. Em especial, o Exemplo 5 apresenta uma resistência à blocagem de pelota de 0 MPa, significando que é de livre escoamento sob as condições testadas, em comparação com os Comparativos F e G que mostram considerável blocagem. A resistência à blocagem é importante já que o embarque a granel de polímeros com altas resistências de blocagem pode resultar em aglomeração ou aderência do produto quando do armazenamento ou embarque, resultando em propriedades precárias de manuseio.

A deformação permanente à compressão a alta temperatura (70°C) para os polímeros da invenção é geralmente boa, significando geralmente inferior a cerca de 80 por cento, preferivelmente inferior a cerca de 70 por cento, e especialmente inferior a cerca de 60 por cento. Ao contrário, os Comparativos F, G, H e J possuem uma deformação permanente à compressão a 70°C de 100 por cento (valor máximo possível, indicando nenhuma recuperação). A boa deformação permanente à compressão a alta temperatura (valores numéricos baixos) é especialmente necessária para aplicações, tais como gaxetas, perfis de janela, anéis "o-ring", e similares.

Tabela 5 – Propriedades Mecânicas à Temperatura Ambiente

	Módulo de fletxão (Mpa)	Resist. à tração (Mpa) <sup>1</sup>	Resist. à tração (Mpa)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (%)	Resist. à tração (Mpa)	Resist. à tração (Mpa)	Abraçamento perda de volume (nm <sup>3</sup> )	Abraçamento perda de volume (%)	Resist. à ruptura com entalhe por tração (mJ)	Resist. à ruptura com entalhe por tração (%)	Recuperação 100% defor- mação 21°C (%)	Recuperação 300% defor- mação 21°C (%)	Tensão retrativa a 150% de deformação compressão 21°C (kPa)	Deformação permanente à compressão 21°C (%)	Relaxação de tensão a 50% de deformação
D*	12	5	-	-	10	1074	-	-	-	91	83	760	-	-	-	-
E*	895	589	-	-	31	1029	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F*	57	46	-	-	12	824	93	339	78	65	400	400	42	-	-	-
5	30	24	14	951	16	1116	48	-	87	74	790	14	33	-	-	-
6	33	29	-	-	14	938	-	-	-	75	861	13	-	-	-	-
7	44	37	15	846	14	854	39	-	82	73	810	20	-	-	-	-
8	41	35	13	785	14	810	45	461	82	74	760	22	-	-	-	-
9	43	38	-	-	12	823	-	-	-	-	-	25	-	-	-	-
10	23	23	-	-	14	902	-	-	86	75	860	12	-	-	-	-
11	30	26	-	-	16	1090	-	976	89	66	510	14	30	-	-	-
12	20	17	12	961	13	931	-	1247	91	75	700	17	-	-	-	-
13	16	14	-	-	13	814	-	691	91	-	-	21	-	-	-	-
14	212	160	-	-	29	857	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	18	14	12	1127	10	1573	-	2074	89	83	770	14	-	-	-	-
16	23	20	-	-	12	968	-	-	88	83	1040	13	-	-	-	-
17	20	18	-	-	13	1252	-	1274	13	83	920	4	-	-	-	-
18	323	239	-	-	30	808	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	706	483	-	-	36	871	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
G*	15	15	-	-	17	1000	-	746	86	53	110	27	50	-	-	-
H*	16	15	-	-	15	829	-	569	87	60	380	23	-	-	-	-
I*	210	147	-	-	29	697	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
J*	-	-	-	-	32	609	-	-	93	96	1900	25	-	-	-	-
K*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-

<sup>1</sup> Testado a 51 cm/minuto<sup>2</sup> Medido a 38°C durante 12 horas.

A Tabela 5 mostra resultados das propriedades mecânicas para os novos polímeros, bem como para os diversos polímeros comparativos à temperatura ambiente. Pode-se observar que os polímeros da invenção possuem resistência à abrasão muito boa quando testados de acordo com ISO 4649, geralmente mostrando uma perda de volume inferior a cerca de 90 mm<sup>3</sup>, preferivelmente inferior a cerca de 80 mm<sup>3</sup>, e especialmente inferior a cerca de 50 mm<sup>3</sup>. Nesse teste, números mais altos indicam perda de volume maior e consequentemente, menor resistência à abrasão.

A resistência ao rasgamento, medida pela resistência à ruptura com entalhe por tração dos polímeros da invenção é geralmente de 1000 mJ ou maior, conforme mostra a Tabela 5. A resistência à tração para os polímeros da invenção pode ser tão alta quanto 3000 mJ, ou ainda tão alta quanto 5000 mJ. Os polímeros comparativos geralmente possuem resistências ao rasgamento não superiores a 750 mJ.

A Tabela 5 também mostra que os polímeros da invenção possuem melhor tensão retrativa a uma deformação de 150 por cento (demonstrada por valores de tensão retrativa mais altos) do que algumas amostras comparativas. Os Exemplos Comparativos F, G e H possuem valor de tensão retrativa a uma deformação de 150 por cento de 400 kPa ou menos, ao passo que os polímeros da invenção possuem valores de tensão retrativa a uma deformação de 150 por cento de 500 kPa (Ex.11) a tão alta quanto cerca de 1100 kPa (Ex.17). Os polímeros com valores de tensão retrativa maiores que 150 por cento seriam úteis nas aplicações elásticas, tais como fibras elásticas e tecidos, especialmente não tecidos. Outras aplicações incluem fraldas, artigos de higiene, aplicações de cós em vestuário para uso médico, tais como tiras e cós elástico.

A Tabela 5 também mostra que a relaxação de tensão (a 50% de deformação) é também melhorada (menor) nos polímeros da invenção, se comparados, por exemplo, ao Comparativo

5 G. Menor relaxação de tensão significa que o polímero retém melhor sua força em aplicações tais como fraldas e outras peças de vestuário, quando se deseja retenção de propriedades elásticas por longos períodos de tempo a temperaturas corporais.

#### Teste Óptico

Tabela 6 Propriedades Ópticas de Polímero

Ex.	Opacidade interna (percentual)	Transparência (percentual)	Brilho a 45° (percentual)
F*	84	22	49
G*	5	73	56
5	13	72	60
6	33	69	53
7	28	57	59
8	20	65	62
9	61	38	49
10	15	73	67
11	13	69	67
12	8	75	72
13	7	74	69
14	59	15	62
15	11	74	66
16	39	70	65
17	29	73	66
18	61	22	60
19	74	11	52
G*	5	73	56
H*	12	76	59
I*	20	75	59

10 As propriedades ópticas reportadas na Tabela 6 baseiam-se em películas moldadas por compressão substancialmente sem orientação. As propriedades ópticas dos polímeros podem variar em faixas amplas, devido à variação no tamanho do cristalito, resultante da variação na quantidade de agente de translado de cadeia empregado na polimerização.

#### Extração de Copolímeros em Multibloco

15 Os estudos de extração dos polímeros dos Exemplos 5, 7 e Comparativo E são conduzidos. Nos experimentos, a amostra de polímero é pesada em dedal de extração de frita de vidro e adaptada num extrator do tipo Kumagawa. O extrator com a amostra é purgado com nitrogênio, e um frasco de fundo redondo de 500 ml é carregado com 350 ml

de dietil éter. O frasco é então adaptado ao extrator. O éter é aquecido durante a agitação. O tempo é anotado quando o éter começa a condensar no dedal, e a extração é deixada prosseguir sob nitrogênio durante 24 horas. Neste 5 momento, o aquecimento é interrompido e a solução deixada esfriar. Qualquer éter restante no extrator é devolvido para o frasco. O éter no frasco é evaporado sob vácuo à temperatura ambiente, e os sólidos resultantes são purgados a seco com nitrogênio. Qualquer resíduo é 10 transferido para um frasco já pesado utilizando lavagens sucessivas com hexano. As lavagens combinadas de hexano são então evaporadas com outra purga de nitrogênio, e o resíduo secado sob vácuo da noite para o dia a 40°C. Qualquer éter remanescente no extrator é purgado a seco 15 com nitrogênio.

Um segundo frasco limpo de fundo redondo carregado com 350 ml de hexano é então conectado ao extrator. O hexano é aquecido até refluxo com agitação e mantido sob refluxo durante 24 horas após se observar pela primeira vez 20 condensação de hexano no dedal. O aquecimento é então interrompido e o frasco deixado esfriar. Qualquer hexano remanescente no extrator é transferido para o frasco. O hexano é removido por evaporação sob vácuo à temperatura ambiente, e qualquer resíduo restante no frasco é 25 transferido para um frasco já pesado em lavagens sucessivas com hexano. O hexano no frasco é evaporado através de purga com nitrogênio e o resíduo secado a vácuo da noite para o dia a 40°C.

A amostra de polímero restante no dedal após extração é 30 transferida do dedal para um frasco pesado e secada a vácuo da noite para o dia a 40°C. Os resultados constam da Tabela 7.

Tabela 7

Amostra	peso (g)	Solúvel em éter (g)	Solúvel em éter (percentual)	C <sub>8</sub> Mol por cento <sup>1</sup>	Solúvel em hexano (g)	Solúvel em hexano (percentual)	C <sub>8</sub> mol por cento <sup>1</sup>	Resíduo C <sub>8</sub> mol por cento <sup>1</sup>
Comp. F*	1.097	0.063	5.69	12.2	0.245	22.35	13.6	6.5
Ex. 5	1.006	0.041	4.08	-	0.040	3.98	14.2	11.6
Ex. 7	1.092	0.017	1.59	13.3	0.012	1.10	11.7	9.9

<sup>1</sup> Determinado por <sup>13</sup>C NMR

Exemplos Adicionais 19 A-J de Polímero, Polimerização em Solução Contínua, Catalisador A1/B2+DEZ

Para os Exemplos 19A-I

As polimerizações em solução contínua são conduzidas num reator bem misturado computadorizado. O solvente de alcanos mistos purificado (ISOPAR<sup>TM</sup>E da ExxonMobil Chemical Company), etileno, 1-octeno, e hidrogênio(se utilizado) são combinados e alimentados a um reator de 27 galões. As alimentações ao reator são medidas por controladores de massa-fluxo. A temperatura da corrente de alimentação é controlada mediante uso de um trocador de calor refrigerado a glicol antes de ingresso no reator. As soluções de componente catalisador são medidas utilizando-se bombas e medidores de fluxo de massa. O reator é operado cheio de líquido a uma pressão de aproximadamente 550 psig. Ao egressarem do reator, água e aditivo são injetados na solução de polímero. A água hidrolisa os catalisadores, e completa as reações de polimerização. A solução pós-reator é então aquecida em preparação para uma desvolatização em dois estágios. O solvente e os monômeros não reagidos são removidos durante o processo de desvolatização. O fundido de polímero é bombeado para uma matriz para corte de pelota submerso.

Para o Exemplo 19J

As polimerizações em solução contínua são conduzidas num reator autoclave controlado por computador equipado com um agitador interno. Solvente de alcanos mistos purificado (ISOPAR<sup>TM</sup> E da Exxon Mobil Chemical Company), etileno a 2,70 libras/hora (1,22 kg/hora), 1-octeno, e hidrogênio (se utilizado) são supridos para um reator de 3,8L equipado com uma camisa para controle de temperatura e um termopar interno. A alimentação de solvente ao reator é medida através de um controlador de massa-fluxo. Uma bomba diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e a pressão ao reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral é tomada para

prover fluxos de jato para as linhas de injeção de catalisador e cocatalisador 1 e para o agitador do reator. Esses fluxos são medidos através de medidores de fluxo de massa Micro-Motion e controlados através de 5 válvulas de controle ou através de ajuste manual de válvulas de agulha. O solvente restante é combinado com 1-octeno, etileno, e hidrogênio (quando utilizado) e alimentado ao reator. Um controlador de fluxo de massa é usado para liberar hidrogênio para o reator quando 10 necessário. A temperatura da solução de solvente/monômero é controlada mediante o uso de um trocador de calor antes do ingresso no reator. A corrente entra pelo fundo do reator. As soluções de componente catalisador são medidas utilizando-se bombas e medidores de fluxo de massa e são 15 combinadas com o solvente de lavagem de catalisador e introduzidas pelo fundo do reator. O reator é operado cheio de líquido a 500 psig (3,45 MPa) com agitação vigorosa. O produto é removido pelas linhas de saída no topo do reator. Todas as linhas de saída do reator são 20 rastreadas com vapor e isoladas. A polimerização é interrompida mediante adição de uma pequena quantidade de água na linha de saída juntamente com quaisquer estabilizantes ou outros aditivos e passando-se a mistura por um misturador estático. A corrente de produto é então 25 aquecida mediante passagem por um trocador de calor antes da desvolatização. O produto polimérico é recuperado através de extrusão utilizando-se uma extrusora desvolatizante e peletizador refrigerado a água.

Os detalhes e resultados do processo estão contidos na 30 Tabela 8. As propriedades do polímero selecionado estão contidas nas Tabelas 9A-C.

Na Tabela 9B, os exemplos da invenção 19F e 19G mostram a baixa deformação imediata em torno de 65-70% deformação, após 50% alongamento.

Tabela 8 - Condições de Polimerização para os Polímeros 19a-j

Ex.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 1b/h	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> 1b/h	Solv. 1b/hr	H <sub>2</sub> Scc m <sup>1</sup>	T °C	Conc cat A1 <sup>2</sup> ppm	Conc cat A1 1b/h	Conc cat B2 <sup>3</sup> ppm	Fluxo cat B2 1b/hr	Conc DEZ % peso	Fluxo DEZ 1b/h	Conc Co- cat1 ppm	Fluxo Co- cat1 1b/hr	Conc Co- cat2 ppm	Fluxo Co- cat2 1b/hr	[Zn] <sup>4</sup> em ppm	Taxa de poli- mero <sup>5</sup> 1b/hr	Conv <sup>6</sup> %peso poli- mero	Efic. <sup>7</sup>	
19A	55.29	32.03	323.03	101	120	600	0.25	200	0.42	3.0	0.70	4500	0.65	525	0.33	248	83.94	88.0	17.28	297
19B	53.95	28.96	325.3	577	120	600	0.25	200	0.55	3.0	0.24	4500	0.63	525	0.11	90	80.72	88.1	17.2	295
19C	55.53	30.97	324.37	550	120	600	0.216	200	0.609	3.0	0.69	4500	0.61	525	0.33	246	84.13	88.9	17.16	293
19D	54.83	30.58	326.33	60	120	600	0.22	200	0.63	3.0	1.39	4500	0.66	525	0.66	491	82.56	88.1	17.07	280
19E	54.95	31.73	326.75	251	120	600	0.21	200	0.61	3.0	1.04	4500	0.64	525	0.49	368	84.11	88.4	17.43	288
19F	50.43	34.80	330.33	124	120	600	0.20	200	0.60	3.0	0.74	4500	0.52	525	0.35	257	85.31	87.5	17.09	319
19G	50.25	33.08	325.61	188	120	600	0.19	200	0.59	3.0	0.54	4500	0.51	525	0.16	194	83.72	87.5	17.34	333
19H	50.15	34.87	318.17	58	120	600	0.21	200	0.66	3.0	0.70	4500	0.52	525	0.70	259	83.21	88.0	17.46	312
19I	55.02	34.02	323.59	53	120	600	0.44	200	0.74	3.0	1.72	4500	0.70	525	165	600	86.63	88.0	17.6	275
19J	7.46	9.04	50.6	47	120	150	0.22	76.7	0.36	0.5	0.19	-	-	-	-	-	-	-	-	

<sup>1</sup> padrão cm<sup>3</sup>/min<sup>2</sup> Dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido) (2-isopropilfenil) (α-naftalen-2-diil) (6-piridin-2-diil)metano] háfnio<sup>3</sup> Dimetil bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil) imino) zircônio dimetila<sup>4</sup> ppm no produto final calculado por balanço de massa<sup>5</sup> taxa de produção de polímero<sup>6</sup> porcentagem em peso de conversão de etileno no reator  
<sup>7</sup> eficiência, kg polímero/g M onde g M = g Hf + g Zr

Tabela 9A- Propriedades Físicas de Polímero

No. Ex.	Densidade (g/cc)	I <sub>2</sub>	I <sub>10</sub>	I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	M <sub>W</sub> (g/mol)	M <sub>n</sub> (g/mol)	Mw/Mn	Calor de fusão (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>CRYSTAF</sub> (°C)	T <sub>m-CRYSTAF</sub> (°C)	Área de pico CRYSTAF (% em peso)
19A	0,8781	0,9	6,4	6,9	123700	61000	2,0	56	119	97	46	73	40
19B	0,8749	0,9	7,3	7,8	133000	44300	3,0	52	122	100	30	92	76
19C	0,8753	5,6	38,5	6,9	81700	37300	2,2	46	122	100	30	92	8
19D	0,8770	4,7	31,5	6,7	80700	39700	2,0	52	119	97	48	72	5
19E	0,8750	4,9	33,5	6,8	81800	41700	2,0	49	121	97	36	84	12
19F	0,8652	1,1	7,5	6,8	124900	60700	2,1	27	119	88	30	89	89
19G	0,8649	0,9	6,4	7,1	135000	64800	2,1	26	120	92	30	90	90
19H	0,8654	1,0	7,0	7,1	131600	66900	2,0	26	118	88	-	-	-
19I	0,8774	11,2	75,2	6,7	66400	33700	2,0	49	119	99	40	79	13
19J	0,8995	5,6	39,4	7,0	75500	29900	2,5	101	122	106	-	-	-

Tabela 9B - Propriedades Físicas Poliméricas de Película Moldada por Compressão

Ex.	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Índice de fusão (g/10 min)	Deform. permanente após 100% deformação (%)	Deform. permanente após 300% deformação (%)	Deform. permanente após 500% deformação (%)	Recuperação após 100% deformação (%)	Recuperação após 300% deformação (%)	Recuperação após 500% deformação (%)
19A	0,878	0,9	15	63	131	85	79	74
19B	0,877	0,88	14	49	97	86	84	81
19F	0,865	1	-	-	70	-	87	86
19G	0,865	0,9	-	-	66	-	-	87
19H	0,865	0,92	-	39	-	-	87	-

Tabela 9C - Índice Médio de Bloco para Polímeros Representativos<sup>1</sup>

Exemplo	Zn/C <sub>2</sub> <sup>2</sup>	BI Médio
Polímero F	0	0
Polímero 8	0.56	0.59
Polímero 19a	1.3	0.62
Polímero 5	2.4	0.52
Polímero 19b	0.56	0.54
Polímero 19h	3.15	0.59

1. Informações adicionais relativas ao cálculo dos índices de bloco para os diversos polímeros estão 5 descritas no Pedido de Patente Americana No. Série 11/376.835, intitulado "Ethylene- $\alpha$ -Olefin Interpolymers" depositado em 15 de março de 2006, em nome de Colin L.P.Shan, Lonnie Hazlitt, et al., e concedido a Dow Global Technologies Inc., cuja descrição foi aqui 10 incorporada por referência em sua totalidade.

2.  $Zn/C_2^*1000 = (\text{fluxo de alimentação Zn} * \text{concentração Zn} / 1000000 / M_w \text{ de Zn}) (\text{fluxo de alimentação de etileno total} * (\text{taxa de conversão de etileno 1-fracionada}) / M_w \text{ de Etileno}) * 1000$ . Queira observar que "Zn" em "Zn/C<sub>2</sub> $^*$ 1000" 15 refere-se à quantidade de zinco em dietil zinco ("DEZ") utilizada no processo de polimerização, e "C<sub>2</sub>" refere-se à quantidade de etileno utilizada no processo de polimerização.

Exemplos 20 e 21  
20 O interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina dos Exemplos 20 e 21 foram preparados de forma substancialmente similar à dos Exemplos 19A-1 acima com as condições de polimerização mostradas na tabela 11 abaixo. Os polímeros exibiram as propriedades mostradas na Tabela 10. A Tabela 10 também 25 mostra aditivos adicionados ao polímero.

Tabela 10 - Propriedades e Aditivos dos Exemplos 20-21

	Exemplo 20	Exemplo 21
Densidade (g/cc)	0,8800	0,8800
MI	1,3	1,3
Aditivos	Água DI 100 Irgafos 168 1000 Irganox 1076 250 Irganox 1010 200 Chimmasorb 2020 100	Água DI 75 Irgafos 168 1000 Irganox 1076 250 Irganox 1010 200 Chimmasorb 2020 80
Divisão segmento duro (% peso)	35%	35%

O Irganox 1010 é tetracismetileno(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinamato)metano. Irganox 1076 é octadecil-3-(3'-5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)propionato. Irgafos 168 é tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito. Chimasorb 2020 é o polímero 1,6-hexanodiamina, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) com 2,3,6-tricloro-1,3,5-triazina, produtos de reação com N-butil-1-butanamina e N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina.

Tabela 11 - Condições de Polimerização para os Exemplos 20-21

Ex	$C_2H_4$ 1b/h	$C_8H_{16}$ 1b/h	Solv. 1b/h	$H_2$ Sccm 1	T °C	Conc. cat A1 <sup>2</sup> ppm	Fluxo Cat A1 1b/h	Conc. cat B2 <sup>3</sup> ppm	Fluxo cat B2 1b/h
20	130,7	196,17	712,68	1767	120	499,98	1,06	298,89	0,57
21	132,13	199,22	708,23	1572	120	462,4	1,71	298,89	0,6

Ex	Conc. DEZ % em peso	Fluxo DEZ 1b/h	Conc. cocat1 ppm	Fluxo cocat1 1b/h	Conc. cocat2 ppm	Fluxo cocat2 1b/h	[Zn] <sup>4</sup> poli- mero ppm	Taxa de poli- mero <sup>5</sup> 1b/h	Conv <sup>6</sup> % em peso	Efic. <sup>7</sup>
20	4.809 423	0,48 6	5634,3 6	1,24	402,45	0,478	131	177	89,25 16,94	252,04
21	4,999 847	0,47	5706,4	1,61	289,14	1,36	129	183	89,23 17,52	188,11

\*comparativo, não exemplo da invenção

1 padrão cm<sup>3</sup>/min

2 Dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil) (α-naftalen-2-diil) (6-piridin-2-diil)metano] hafônio

3 Dibenzil bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil) imino) zircônio

4 ppm Zinco no produto final calculado por balanço de massa

5 taxa de produção de polímero

6 porcentagem em peso de conversão de etileno no reator

7 eficiência, kg polímero/g M onde g M = g Hf + g Zr

Exemplo 22 - Fibras de interpolímero de etileno/α-olefina e copolímero de etileno aleatório elásticos

O interpolímero de etileno/α-olefina elástico do Exemplo 20 foi utilizado na confecção de fibras monofilamento de 5 40 denier com uma seção transversal aproximadamente redonda. Antes da produção da fibra, os aditivos a seguir foram adicionados ao polímero: 7000 ppm PDMSO (polidimetil siloxano), 3000 ppm CYANOX 1790 (1,3,5-tris-(4-t-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbenzil)-1,3,5-triazino-10 2,4,6-(1H,3H,5H)triona, e 3000 ppm CHIMASORB 944 Poli-[[6-(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-s-triazino-2,4-dilil][2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]hexametileno[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]] e 0,5% em peso de TiO<sub>2</sub>.

15 Durante a fiação de fundido, a resina foi filtrada utilizando-se um filtro de fundido dúplex contínuo (Kreyenborg GmbH, Modelo K-SWE-080). Os blocos de tela filtrante tinham uma capacidade de filtração com tamanho nominal de poro de 25µm. O bloco de tela filtrante consistia de (5) camadas na seguinte sequência com respeito ao tamanho de poro, onde o sentido do fluxo foi designado da esquerda para a direita: 590 microns/ 90 microns / 25 microns/ não-tecido multiporoso/ 90 microns/ 590 microns. Os blocos de tela filtrante de cinco camadas 20 foram soldados juntos para garantir um alinhamento ótimo do bloco de tela filtrante. As fibras foram então produzidas utilizando um perfil de matriz com diâmetro circular de 0,8mm, uma temperatura de fiação de 299°C, uma velocidade da bobinadeira de 1000m/minuto, um acabamento de fiação de 2%, tração a frio de 6% e um peso de carretel de 150 g. As fibras foram então reticuladas utilizando irradiação de 176,4 kGy como agente 25 reticulador, mantendo ao mesmo tempo a temperatura do carretel abaixo de cerca de 30°C. Essas fibras são designadas "fibras OBC1" abaixo.

30 Um copolímero em bloco com o nome genérico de AFFINITY™ KC8852G (da The Dow Chemical Company) foi utilizado para

produzir fibras monofilamento de 40 denier com uma seção transversal aproximadamente redonda. AFFINITY™KC8852G é caracterizado por ter um índice de fusão de 3g/10 min, uma densidade de 0,875 g/cm<sup>3</sup> e aditivos similares como

5 Exemplo 20. Antes da produção da fibra, foram adicionados os seguintes aditivos ao polímero: 7000 ppm PDMSO (polidimetil siloxano), 3000 ppm CYANOX 1790 (1,3,5-tris-(4-t-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbenzil)-1,3,5-triazino-2,4,6-(1H,3H,5H)triona, e 3000 ppm CHIMASORB 944 Poli-10 [[6-(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-s-triazino-2,4-dil][2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]hexametileno[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]] e 0,5% em peso de TiO<sub>2</sub>. As fibras foram produzidas utilizando um perfil de matriz com diâmetro circular de 0,8mm, uma temperatura de fiação de 299°C, uma velocidade de bobinadeira de 1000m/minuto, um acabamento de fiação de 2%, tração a frio de 6% e um peso de carretel de 150 g. As fibras foram então reticuladas utilizando irradiação de 176,4 kGy como agente

15 reticulador, mantendo ao mesmo tempo a temperatura do carretel abaixo de cerca de 30°C. Essas fibras são designadas como fibra aleatória ou "Fibra RAN" abaixo.

20 EXEMPLO 23 - Exemplo de Resistência ao Enrugamento

Duas fibras elásticas diferentes foram empregadas neste exemplo, a fibra OBC1 produzida a uma velocidade de linha de produção de 650 m/min e a fibra RAN produzida a uma velocidade de bobinadeira de 450 m/min. Essas fibras são descritas no Exemplo 22 acima.

30 Cinco fios diferentes, identificados como fios A-E abaixo, foram produzidos com as fibras acima utilizando técnicas convencionais.

Urdume: fio fiado de algodão Ne 40 Trama:

A: DCY Ne 80/2 + 40D OBC1, 2,5X tração para fibra OBC1

B: DCY Ne 80/2 + 40D OBC1, 3,0X tração para fibra OBC1

35 C: DCY Ne 80/2 + 40D OBC1, 3,5X tração para fibra OBC1

D, E : SCY Ne 40/2 + 40D RAN, 4,0X tração para fibra RAN

DCY significa "fio com duplo revestimento/cobertura". SCY

ou CSY significa "fio fiado segundo o processo "Siro Spun" - uma técnica diferente.

Os cinco fios foram processados como segue utilizando técnicas convencionais: tecelagem > desengomagem > 5 mercerização > cura a seco > termofixação > sanforização. Outras condições de processo para cada etapa são descritas abaixo.

Tecelagem : A construção do tecido cru no tear é de 120 pontas/pol x 70 tramas/pol para todos os itens.

10 Desengomagem : Desengomagem a 85°C à velocidade de 40m/min.

Mercerização: mercerização à concentração NaOH a 23Be à velocidade de 40m/min.

15 Cura a seco e termofixação: A 160°C por 50m/min. Tecido contendo Spandex não pode ser submetido a esse processo, devido a: 1. ambiente ácido com pH < 3,2. Tecido contendo Spandex demanda temperatura de termofixação superior a 180°C.

Sanforização: Realizada a 120°C.

20 Tratamento antienrugamento: Tratamento químico conduzido a 160°C por 50m/min.

Descrição do tecido: Tecido A, B, C: 120 pontas/pol 70 tramas/pol em três cores com tração de fibra OBC1 diferente. Tecido D,E: 120 pontas/pol, 70 tramas/pol em padrão duplo com tração de 4,0X sobre a fibra RAN.

Tecido	Tração	Cor
A(DCY Ne 80/2 + 40D) OBC1, 2,5x tração para fibra OBC1)	2,5 X	vermelho escuro
B(DCY Ne 80/2 + 40D) OBC1, 3,0x tração para fibra OBC1)	3,0X	marrom
C(DCY Ne 80/2 + 40D) OBC1, 3,5x tração para fibra OBC1)	3,5X	preto
D (SCY Ne40 + 40D fibra RAN)	4,0X	branco
E (4,0X tração para fibra RAN)	4,0X	branco

Composição da Fibra (AATCC 20A-2004)

	A	B	C	D	E
Quantidade de polímero elástico	4,2% OBC1	4,6% OBC1	3,3% OBC1	1,6% RAN	1,3% RAN
Algodão	95,8%	95,4%	96,7%	98,4%	98,7%

Alteração Dimensional após Lavagem

As exigências típicas do consumidor são  $-3\% \sim +3\%$  encolhimento. Os tecidos contendo RAN e OBC1 demonstraram estabilidade dimensional excelente segundo AATCC 135-2004 IVA, 12 minutos de lavagem à máquina a 120°F, ciclo normal, seguido de secagem - algodão resistente.

5

		A	B	C	D	E
Após a 1a. lavagem	Sentido do urdume	-0,1	0	-0,3	-0,3	+0,2
	Sentido da trama	-1,0	-0,6	-0,9	-0,4	-0,5
Após 3a. lavagem	Sentido do urdume	-0,7	-0,4	-0,8	-0,4	+0,2
	Sentido da trama	1,0	-0,5	-1,2	-0,3	-0,1

Portanto, após lavagem, a quantidade de estiramento ("stretch") aumentou sem efeito negativo significativo sobre o crescimento.

#### Aparência do Tecido após Lavagem

	A	B	C	D	E
Após 1a. lavagem	SA-4	SA-4	SA-4	SA-4	SA-4
Após a 5a. lavagem	SA-3.1	SA-3.2	SA-3.6	SA-3.1	SA-3.3

10

#### Resistência ao Rasgamento

A exigência mínima típica do consumidor é de 1,5 Lbs em ambos os sentidos. ASTM D1424-1996

LBS		A	B	C	D	E
Resistência ao rasgamento (lb)	Sentido do urdume	2,5	2,6	2,5	3,2	2,7
	Sentido da trama	1,9	2,3	2,2	1,6	1,8

#### Propriedades de estiramento de tecidos

15

As exigências típicas do consumidor são relação de estiramento mínimo de 15% e relação de crescimento inferior a 8%.

#### ASTM D3107-1980

		%	A	B	C	D	E
carga @4lb-4TH		Estiramento	19,0	22,3	22,0	18,3	17,5
		Crescimento	4,2	5,7	5,0	3,5	3,8
85% estir. carga @4lb	Crescimento	30 seg	10,7	6,7	8,7	6,0	6,7
		30 min	6,6	4,0	5,0	3,6	4,0

20

Conforme observado a partir dos dados das tabelas acima, os tecidos compreendendo o interpolímero de etileno/α-olefina OBC1 proveem tecido "stretch" que pode ser submetido ao tratamento antienrugamento, inclusive estabilidade dimensional excelente e propriedades de estiramento.

Exemplo 24 - Quantidades Variáveis de Reticulação de

### Fibra

O interpolímero de etileno/α-olefina elástico do Exemplo 20 foi utilizado para produzir fibras monofilamento de 40 denier com uma seção transversal aproximadamente redonda.

5 Antes da produção da fibra, os aditivos a seguir foram adicionados ao polímero: 7000 ppm PDMSO (polidimetil siloxano), 3000 ppm CYANOX 1790 (1,3,5-tris-(4-t-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbenzil)-1,3,5-triazino-2,4,6-(1H,3H,5H)triona, e 3000 ppm CHIMASORB 944 Poli-[6-(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-s-triazino-2,4-dilil] [2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]hexametileno[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]] e 0,5% em peso de TiO<sub>2</sub>. As fibras foram produzidas utilizando-se um perfil de matriz com diâmetro circular de 0,8 mm, uma temperatura de fiação de 299°C, uma velocidade da bobinadeira de 650m/minuto, um acabamento de fiação de 2%, tração a frio de 6% e um peso de carretel de 150 g. As fibras foram então reticuladas utilizando quantidades variáveis de irradiação de um feixe de elétrons como agente reticulador.

O teor de gel versus a quantidade de irradiação é mostrado na Figura 8. O teor de gel foi determinado pesando-se uma amostra de fibra de aproximadamente 25 mg a uma precisão de 4 algarismos significativos. A amostra é então combinada com 7 ml de xileno num frasco tampado de 2 dracmas. O frasco foi aquecido durante 90 minutos a 125°C a 135°C, com mistura invertida (ou seja virando o frasco de cabeça para baixo) a cada 15 minutos, para extrair essencialmente todo o polímero não reticulado.

25 Após o resfriamento do frasco até aproximadamente 25°C, o xileno é decantado do gel. O gel é enxaguado no frasco com uma pequena porção de xilenos frescos. O gel enxaguado é secado a vácuo a 125°C durante 30 minutos para remover o xileno por evaporação. O recipiente com gel secado é pesado numa balança analítica. O teor de gel é calculado com base no peso de gel extraído e no peso original da fibra. A Figura 8 mostra que à medida que a

dosagem de feixe de elétrons aumenta, também aumenta a quantidade de reticulação (teor de gel). Um habilitado na técnica apreciará que a relação precisa entre a quantidade de reticulação e a dosagem de feixe de elétrons pode ser afetada por uma dada propriedade de polímero, por exemplo, o peso molecular ou o índice de fusão.

5 Exemplo 25 - Tecidos para Confecção de Camisas

10 O tecido para confecção de camisas foi produzido utilizando o seguinte:

Fios de urdume : 2 x 1 torcidos, fio 100% algodão fiado em anel , contagem Ne 60/2

15 Fios de trama : os fios da trama foram tingidos em cones antes da operação de tecelagem. Fio compósito fiado no núcleo ("corespun") feito de algodão e fibras à base de resina OBC produzidas de forma similar ao OBC1, com exceção de que a temperatura de fiação de 295°C foi empregada e as fibras reticuladas utilizando irradiação de 117,6 kGt como agente reticulador, mantendo ao mesmo tempo a temperatura do carretel abaixo de cerca de 30°C. 20 As fibras tinham um Denier de cerca de 40 na contagem, contagem total de fio Ne 30/1. Tração aplicada ao núcleo elástico de OBC foi de 3,3X.

Estrutura de tecido de tafetá: Densidade no tear 28,7 25 pontas/cm e 31 batidas ("picks")/cm, largura total do pente do tear 175 cm, número total ou pontas no urdume 5022.

O tecido acima foi processado segundo uma rotina de acabamento, como segue:

Chamuscagem + desengomagem	Velocidade do processo : 90 m/min temperatura do tecido aprox. 60°C
Purga (7 tanques)	Velocidade do processo 50 m/min equipamento constituído de 7 tanques de lavagem individuais temperatura do liquor de lavagem ajustada em 70°C-75°C-80°C-85°C-90°C-90°C-90°C (respectivamente para cada tanque)
Branqueamento	Processo semi-contínuo "Pad batch" Temperatura ambiente 20 horas de processamento "batching"
Purga (6 tanques)	Velocidade do processo 50 m/min equipamento constituído de 6 tanques de lavagem individuais temperatura do liquor de lavagem ajustada em 90°C-95°C-95°C-95°C -80°C-60°C (respectivamente para cada tanque)
Mercerização	Velocidade do processo : 50m/min Temperatura : 60°C
Lavagem	95°C-95°C-80°C-80°C
Bastidor de estiramento/secagem ("tenter frame")	Velocidade do processo : 40m/min Temperatura : 100°C
Acabamento + bastidor de estiramento, sanforização	Velocidade do processo : 50 m/min 120°C

As etapas de acabamento e processamento em bastidor de estiramento incluem o seguinte tratamento antienrugamento específico: processo de reticulação úmido contínuo MXL® de Monforts, conforme descrito, por exemplo, em [www.Monforts.com](http://www.Monforts.com), que compreende impregnação ("padding"), secagem a aproximadamente 110°C e 30-35°C vapor, e umidade residual 5-6% por aproximadamente 3 minutos, lavagem e tratamento final de acabamento (calandragem e encolhimento). O tecido descrito acima, após o processo de acabamento indicado, apresentou as seguintes propriedades:

Propriedade	Método de Teste	Resultado
Peso (g/m <sup>2</sup> )		156
Resistência ao rasgamento da trama [g]	Marks & Spencer, P29 datado de julho de 1994	761
Resistência ao rasgamento do urdume [g]	Marks & Spencer, P29 datado de julho de 1994	1522
Resistência à tração trama [N]	Marks & Spencer, P11 datado de julho de 1994	27
Resistência à tração urdume [N]	Marks & Spencer, P11 datado de julho de 1994	59
Alongamento [%]	Dupont TTM 075	24,9
Crescimento [%]	Dupont TTM 077	5,8
Estabilidade dimensional; largura do tecido [cm]	lavagem à máquina a 40°C + secagem em superfície plana ("line dry")	129,3
Estabilidade dimensional: encolhimento urdume [%]	lavagem à máquina a 40°C + secagem em superfície plana ("line dry")	-0,8
Estabilidade dimensional: encolhimento da trama [%]	lavagem à máquina a 40°C + secagem em superfície plana ("line dry")	-0,5
Propriedades de recuperação do enrugamento: Taxa DP	Marks & Spencer, P134 datado de set/2004	3,5
Propriedades de recuperação do enrugamento: ângulo recuperação de vinco [dge]	Marks & Spencer, P22	232

Os testes Marks and Spencer e Dupont descritos acima na tabela são aqui incorporados por referência. Os resumos dos métodos abaixo não pretendem substituir o método atual.

Marks & Spencer, Método de Teste P29, Resistência ao Rasgamento

Método para avaliar a resistência do tecido ao rasgamento

utilizando o aparelho de teste de resistência ao rasgamento por pêndulo Elmendorf, com força máxima exercida de 1631g. Cinco (5) amostras de tecido de 80mm x 58 mm, previamente condicionadas são preparadas e 5 testadas em atmosfera padrão. O rasgamento se propaga de um corte inicial no tecido de 15mm de comprimento; a ação de balançar o pêndulo, devido a seu peso e altura, rasga o tecido, e a resistência ao rasgamento é avaliada como função de perda de energia pelo pêndulo devido à ação de 10 rasgamento. A dimensão de 58mm do corpo de prova está no sentido do urdume do tecido para resistência ao rasgamento da trama; no sentido da trama do tecido para resistência ao rasgamento do urdume; o rasgamento ocorre de um lado a outro dos fios de urdume. A média de 5 15 resultados é relatada em gramas.

Marks & Spencer, Método de Teste P11, Resistência à Tração

Método para avaliar a resistência do tecido à tração utilizando uma taxa constante de um instrumento de teste 20 tração transversal, com taxa transversal ajustada em 100mm/min, 200mm/min, 200mm de comprimento de calibre. Três tiras com 300mm de comprimento no sentido do teste (urdume ou trama) desfiadas até atingir 50mm largura são 25 testadas para aferir a carga necessária para quebrar o corpo de prova, sendo relatada uma média de 3 resultados. DuPont, método de teste TTM075, Alongamento do Tecido (teste de dinamômetro)

O teste determina o estiramento total (alongamento) de um tecido de tear. As amostras de tecido de comprimento 30 conhecido são exercitadas e submetidas à carga de 6N por cm (3,37 ld por pol). Os alongamentos com essas cargas são registrados e calculado o alongamento do tecido. As amostras de tecido de 33cm x 6cm são cortadas do tecido a ser testado; a dimensão longa deve corresponder ao 35 sentido do estiramento. Os corpos de prova são desfiados até atingirem 5cm de largura, e então condicionados. Duas referências exatamente a uma distância de 25mm uma da

outra são coletadas. Os corpos de prova são montados no dinamômetro, submetidos a esforço 3 vezes com 30N carga aplicada por 3 segundos, e então mantidos estirados sob uma carga de 30N. O comprimento do corpo de prova estirado é comparado ao comprimento original para calcular o alongamento [%]. São reportadas as medições e as médias individuais.

5 DuPont, Método de Teste TTM077, Crescimento do Tecido  
Este teste determina a porcentagem de crescimento dos  
10 tecidos "stretch". Os tecidos primeiramente passam por um  
teste de alongamento para determinar seu alongamento. Os  
corpos de prova desses tecidos são então estirados até  
80% do alongamento do tecido e mantidos neste estado por  
30 minutos. São então deixados relaxar por 60 minutos,  
15 quando então o crescimento do tecido é medido e  
calculado. Três corpos de prova são cortados para cada  
amostra de tecido. Cada corpo de prova deve medir 55 x  
6cm e desfiado até 5cm de largura. A dimensão longa deve  
corresponder ao sentido de estiramento. Referências  
20 exatamente a uma distância de 50mm uma da outra são  
coletadas de cada corpo de prova. Os corpos de prova são  
estirados até 80% de seu alongamento máximo, mantidos  
estirados por 30 minutos e medidos após 60 min de  
relaxamento. Para calcular o crescimento: % crescimento =  
25 (L/50cmx100) (onde L é o aumento no comprimento entre os  
corpos de prova após relaxamento). É relatado o  
crescimento médio para os três corpos de prova.

Marks & Spencer, Método de Teste P134, Avaliação de  
produtos que dispensam ferro de passar ("Non-iron")  
30 Avaliar o desempenho de tecidos com a característica "non  
iron" ou seja, que dispensam o uso de ferro de passar. As  
amostras de tecido de 500mm x 500mm são cortadas do  
tecido, lavadas a 60°C e secadas em secadora. A aparência  
do tecido é então classificada contra réplicas padrão  
35 (AATCC 143).

Exemplo 26 - Tecido para Confecção de Camisas  
O tecido para confecção de camisas foi produzido

utilizando o seguinte:

Fios de urdume: fio 100% algodão fiado em anel, contagem Ne 50/1

Fios de trama: fio compósito fiado no núcleo de algodão e 5 fibras à base de resina OBC do Exemplo 25 acima, 40 denier na contagem e com contagem total de fio Ne 50/1.

Estrutura de tecido de tafetá: Densidade no tear 48 pontas/cm e 30 batidas ("picks")/cm, largura total do pente do tear 175 cm, número total ou pontas no urdume 10 8435.

O tecido acima foi processado segundo uma rotina de acabamento, como segue:

Chamuscagem + desengomagem	Velocidade do processo : 90 m/min temperatura do tecido aprox. 60°C
Purga (7 tanques)	Velocidade do processo 50 m/min equipamento constituído de 7 tanques de lavagem individuais temperatura do liquor de lavagem ajustada em 70°C-75°C-80°C-85°C-90°C-90°C-90°C (respectivamente para cada tanque)
Branqueamento	Processo semi-contínuo "Pad batch" Temperatura ambiente 20 horas de processamento "batching"
Purga (6 tanques)	Velocidade do processo 50 m/min equipamento constituído de 6 tanques de lavagem individuais temperatura do liquor de lavagem ajustada em 90°C-95°C-95°C-95°C -80°C-60°C (respectivamente para cada tanque)
Mercerização	Velocidade do processo : 50m/min Temperatura : 60°C
Lavagem	95°C-95°C-80°C-80°C
Bastidor de estiramento/secagem ("tenter frame")	Velocidade do processo : 40m/min Temperatura : 100°C
Acabamento + bastidor de estiramento, sanforização	Velocidade do processo : 50 m/min 120°C

As etapas de acabamento e processamento em bastidor de estiramento incluem o seguinte tratamento antienrugamento

15 específico: processo de reticulação úmido contínuo MXL®

de Monforts, conforme descrito, por exemplo, em [www.Monforts.de](http://www.Monforts.de) que compreende impregnação ("padding"), secagem a aproximadamente 110°C e 30-35°C vapor, e umidade residual 5-6% por aproximadamente 3 minutos, 5 lavagem e tratamento final de acabamento (calandragem e encolhimento). O tecido descrito acima, após o processo de acabamento indicado, apresentou as seguintes propriedades:

Propriedade	Método de Teste	Resultado
Peso (g/m <sup>2</sup> )		113
Resistência ao rasgamento da trama [g]	Marks & Spencer, P29 datado de julho de 1994	587
Resistência ao rasgamento urdume [g]	Marks & Spencer, P29 datado de julho de 1994	1000
Resistência à tração trama [N]	Marks & Spencer, P11 datado de julho de 1994	14
Resistência à tração urdume [N]	Marks & Spencer, P11 datado de julho de 1994	57
Alongamento [%]	Dupont TTM 075	12
Crescimento [%]	Dupont TTM 077	4,2
Estabilidade dimensional; largura do tecido [cm]	lavagem à máquina a 40°C + secagem em superfície plana ("line dry")	138,9
Estabilidade dimensional: encolhimento urdume [%]	lavagem à máquina a 40°C + secagem em superfície plana ("line dry")	-1
Estabilidade dimensional: encolhimento da trama [%]	lavagem à máquina a 40°C + secagem em superfície plana ("line dry")	-0,5
Propriedades de recuperação do enrugamento: Taxa DP	Marks & Spencer, P134 datado de set/2004	3,1
Propriedades de recuperação do enrugamento: ângulo recuperação de vinco [dge]	Marks & Spencer, P22	236

O tecido para confecção de camisas foi produzido utilizando o seguinte:

Fios de urdume: fio 100% algodão fiado em anel, contagem Ne 50/1

- 5 Fios de trama: fios de trama foram tingidos em cones antes da operação de tecelagem. Fio compósito fiado no núcleo de algodão e fibras à base de resina OBC do Exemplo 25 acima, 40 denier na contagem e com contagem total de fio Ne 50/1.
- 10 Estrutura de tecido de tafetá: Densidade no tear 48 pontas/cm e 30 batidas ("picks")/cm, largura total do pente do tear 175 cm, número total ou pontas no urdume 8435 (similar ao exemplo 26).

15 O tecido acima foi processado segundo uma rotina de acabamento, como segue:

Chamuscagem + desengomagem	Velocidade do processo : 90 m/min temperatura do tecido aprox. 60°C
Purga (7 tanques)	Velocidade do processo 50 m/min equipamento constituído de 7 tanques de lavagem individuais temperatura do liquor de lavagem ajustada em 70°C-75°C-80°C-85°C-90°C-90°C-90°C (respectivamente para cada tanque)
Branqueamento	Processo semi-contínuo "Pad batch" Temperatura ambiente 20 horas de processamento "batching"
Purga (6 tanques)	Velocidade do processo 50 m/min equipamento constituído de 6 tanques de lavagem individuais temperatura do liquor de lavagem ajustada em 90°C-95°C-95°C-95°C -80°C-60°C (respectivamente para cada tanque)
Mercerização	Velocidade do processo : 50m/min Temperatura : 60°C
Lavagem	95°C-95°C-80°C-80°C
Bastidor de estiramento/ secagem	Velocidade do processo : 40m/min Temperatura : 100°C
Acabamento + bastidor de estiramento, sanforização	Velocidade do processo : 50 m/min 120°C

As etapas de acabamento e processamento em bastidor de estiramento incluem o seguinte tratamento antienrugamento específico: processo de reticulação úmido contínuo MXL® de Monforts, conforme descrito, por exemplo, em 5 www.Monforts.de que compreende impregnação ("padding"), secagem a aproximadamente 110°C e 30-35°C vapor, e umidade residual 5-6% por aproximadamente 3 minutos, lavagem e tratamento final de acabamento (calandragem e encolhimento). O tecido descrito acima, após o processo 10 de acabamento indicado, apresentou as seguintes propriedades:

Propriedade	Método de Teste	Resultado
Peso (g/m <sup>2</sup> )		111
Resistência ao rasgamento da trama [g]	Marks & Spencer, P29 datado de julho de 1994	543
Resistência ao rasgamento urdume [g]	Marks & Spencer, P29 datado de julho de 1994	1156
Resistência à tração trama [N]	Marks & Spencer, P11 datado de julho de 1994	15
Resistência à tração urdume [N]	Marks & Spencer, P11 datado de julho de 1994	55
Alongamento [%]	Dupont TTM 075	13,6
Crescimento [%]	Dupont TTM 077	2,3
Estabilidade dimensional; largura do tecido [cm]	lavagem à máquina a 40°C + secagem em superfície plana ("line dry")	145,7
Estabilidade dimensional: encolhimento urdume [%]	lavagem à máquina a 40°C + secagem em superfície plana ("line dry")	-0,5
Estabilidade dimensional: encolhimento da trama [%]	lavagem à máquina a 40°C + secagem em superfície plana ("line dry")	-0,5
Propriedades de recuperação do enrugamento: Taxa DP	Marks & Spencer, P134 datado de set/2004	3
Propriedades de recuperação do enrugamento: ângulo recuperação de vinco [dge]	Marks & Spencer, P22	259,5

Exemplo 28 - Tecido para Confecção de Camisas

O tecido para confecção de camisas foi produzido utilizando o seguinte:

Fios de urdume: fio 100% algodão fiado em anel, contagem Ne 50/1

- 5 Fios de trama: (inseridos em batidas alternadas) (1) Fio compósito fiado no núcleo feito de algodão e fibras à base de resina OBC do Exemplo 25 acima, 40 denier na contagem e contagem total de fio Ne 50/1 e (2) Fio 100% algodão fiado em anel, contagem Ne 50/1.
- 10 Estrutura de tecido de tafetá: Densidade no tear 48 pontas/cm e 30 batidas ("picks")/cm, largura total do pente do tear 175 cm, número total ou pontas no urdume 8435.

O tecido acima foi processado segundo uma rotina de acabamento, como segue:

Chamuscagem + desengomagem	Velocidade do processo : 90 m/min temperatura do tecido aprox. 60°C
Purga (7 tanques)	Velocidade do processo 50 m/min equipamento constituído de 7 tanques de lavagem individuais temperatura do liquor de lavagem ajustada em 70°C-75°C-80°C-85°C-90°C-90°C-90°C (respectivamente para cada tanque)
Branqueamento	Processo semi-contínuo "Pad batch" Temperatura ambiente 20 horas de processamento "batching"
Purga (6 tanques)	Velocidade do processo 50 m/min equipamento constituído de 6 tanques de lavagem individuais temperatura do liquor de lavagem ajustada em 90°C-95°C-95°C-95°C - 80°C-60°C (respectivamente para cada tanque)
Mercerização	Velocidade do processo : 50m/min Temperatura : 60°C
Lavagem	95°C-95°C-80°C-80°C
Bastidor de estiramento/secagem ("tenter frame")	Velocidade do processo : 40m/min Temperatura : 100°C
Acabamento + bastidor de estiramento, sanforização	Velocidade do processo : 50 m/min 120°C

As etapas de acabamento e processamento em bastidor de estiramento incluem o seguinte tratamento antienrugamento específico: processo de reticulação úmido contínuo MXL® de Monforts, conforme descrito, por exemplo, em 5 www.Monforts.de que compreende impregnação ("padding"), secagem a aproximadamente 110°C e 30-35°C vapor, e umidade residual 5-6% por aproximadamente 3 minutos, lavagem e tratamento final de acabamento (calandragem e encolhimento). O tecido descrito acima, após o processo 10 de acabamento indicado, apresentou as seguintes propriedades:

Propriedade	Método de Teste	Resultado
Peso (g/m <sup>2</sup> )		113
Resistência ao rasgamento da trama [g]	Marks & Spencer, P29 datado de julho de 1994	608
Resistência ao rasgamento urdume [g]	Marks & Spencer, P29 datado de julho de 1994	1283
Resistência à tração trama [N]	Marks & Spencer, P11 datado de julho de 1994	14
Resistência à tração urdume [N]	Marks & Spencer, P11 datado de julho de 1994	53
Alongamento [%]	Dupont TTM 075	14,9
Crescimento [%]	Dupont TTM 077	3,5
Estabilidade dimensional; largura do tecido [cm]	lavagem à máquina a 40°C + secagem em superfície plana ("line dry")	143,8
Estabilidade dimensional: encolhimento urdume [%]	lavagem à máquina a 40°C + secagem em superfície plana ("line dry")	-0,8
Estabilidade dimensional: encolhimento da trama [%]	lavagem à máquina a 40°C + secagem em superfície plana ("line dry")	-0,5
Propriedades de recuperação do enrugamento: Taxa DP	Marks & Spencer, P134 datado de set/2004	3,4
Propriedades de recuperação do enrugamento: ângulo recuperação de vinco [dge]	Marks & Spencer, P22	247

Exemplo 29 - Tecido para Confecção de Camisas

O tecido para confecção de camisas foi produzido utilizando o seguinte:

Fios de urdume: fio 100% algodão fiado em anel, contagem Ne 50/1

5 Fios de trama: os fios de trama foram tingidos em cones antes do processo de tecelagem (inseridos em batidas alternadas) (1) Fio compósito fiado no núcleo feito de algodão e fibras à base de resina OBC do Exemplo 25 acima, 40 denier na contagem e contagem total de fio Ne 10 50/1 e (2) Fio 100% algodão fiado em anel, contagem Ne 50/1.

Estrutura de tecido de tafetá: Densidade no tear 48 pontas/cm e 30 batidas ("picks")/cm, largura total do pente do tear 175 cm, número total ou pontas no urdume 15 8435 (similar ao exemplo 28)

O tecido acima foi processado segundo uma rotina de acabamento, como segue:

Chamuscagem + desengomagem	Velocidade do processo : 90 m/min temperatura do tecido aprox. 60°C
Purga (7 tanques)	Velocidade do processo 50 m/min equipamento constituído de 7 tanques de lavagem individuais temperatura do líquor de lavagem ajustada em 70°C-75°C-80°C-85°C-90°C-90°C-90°C (respectivamente para cada tanque)
Branqueamento	Processo semi-contínuo "Pad batch" Temperatura ambiente 20 horas de processamento "batching"
Purga (6 tanques)	Velocidade do processo 50 m/min equipamento constituído de 6 tanques de lavagem individuais temperatura do líquor de lavagem ajustada em 90°C-95°C-95°C-95°C-80°C-60°C (respectivamente para cada tanque)
Mercerização	Velocidade do processo : 50m/min Temperatura : 60°C
Lavagem	95°C-95°C-80°C-80°C
Bastidor de estiramento/secagem	Velocidade do processo : 40m/min Temperatura : 100°C
Acabamento + bastidor de estiramento, sanforização	Velocidade do processo : 50 m/min 120°C

As etapas de acabamento e processamento em bastidor de estiramento incluem o seguinte tratamento antienrugamento

20 específico: processo de reticulação úmido contínuo MXL®

de Monforts, conforme descrito, por exemplo, em [www.Monforts.de](http://www.Monforts.de) que compreende impregnação ("padding"), secagem a aproximadamente 110°C e 30-35°C vapor, e umidade residual 5-6% por aproximadamente 3 minutos, 5 lavagem e tratamento final de acabamento (calandragem e encolhimento). O tecido descrito acima, após o processo de acabamento indicado, apresentou as seguintes propriedades:

Propriedade	Método de Teste	Resultado
Peso (g/m <sup>2</sup> )		111
Resistência ao rasgamento da trama [g]	Marks & Spencer, P29 datado de julho de 1994	521
Resistência ao rasgamento urdume [g]	Marks & Spencer, P29 datado de julho de 1994	978
Resistência à tração trama [N]	Marks & Spencer, P11 datado de julho de 1994	16
Resistência à tração urdume [N]	Marks & Spencer, P11 datado de julho de 1994	53
Alongamento [%]	Dupont TTM 075	16
Crescimento [%]	Dupont TTM 077	2,7
Estabilidade dimensional; largura do tecido [cm]	lavagem à máquina a 40°C + secagem em superfície plana ("line dry")	147,3
Estabilidade dimensional: encolhimento urdume [%]	lavagem à máquina a 40°C + secagem em superfície plana ("line dry")	-0,8
Estabilidade dimensional: encolhimento da trama [%]	lavagem à máquina a 40°C + secagem em superfície plana ("line dry")	-0,5
Propriedades de recuperação do enrugamento: Taxa DP	Marks & Spencer, P134 datado de set/2004	3,1
Propriedades de recuperação do enrugamento: ângulo recuperação de vinco [dge]	Marks & Spencer, P22	257

Exemplo 30 - Tecido para Confecção de Camisas  
10 O tecido para confecção de camisas foi produzido utilizando o seguinte:  
Fios de urdume: fio 100% algodão fiado em anel, contagem

Ne 40/1

Fios de trama: Fio compósito fiado no núcleo feito de algodão e fibras à base de resina OBC do Exemplo 25 acima, 40 denier na contagem e contagem total de fio Ne 5 40/1.

Estrutura de tecido de tafetá: Densidade no tear 50 pontas/cm e 24 batidas ("picks")/cm, largura total do pente do tear 170 cm, número total ou pontas no urdume 8501.

10 O tecido acima foi processado segundo uma rotina de acabamento, como segue:

Chamuscagem + desengomagem	Velocidade do processo : 90 m/min temperatura do tecido aprox.60°C
Purga (7 tanques)	Velocidade do processo 50 m/min equipamento constituído de 7 tanques de lavagem individuais temperatura do liquor de lavagem ajustada em 70°C-75°C-80°C-85°C-90°C-90°C-90°C (respectivamente para cada tanque)
Branqueamento	Processo semi-contínuo "Pad batch" Temperatura ambiente 20 horas de processamento "batching"
Purga (6 tanques)	Velocidade do processo 50 m/min equipamento constituído de 6 tanques de lavagem individuais temperatura do liquor de lavagem ajustada em 90°C-95°C-95°C-95°C -80°C-60°C (respectivamente para cada tanque)
Mercerização	Velocidade do processo : 50m/min Temperatura : 60°C
Lavagem	95°C-95°C-80°C-80°C
Bastidor de estiramento/ secagem	Velocidade do processo : 40m/min Temperatura : 100°C
Acabamento + bastidor de estiramento, sanforização	Velocidade do processo : 50 m/min 120°C

As etapas de acabamento e processamento em bastidor de estiramento incluem o seguinte tratamento antienrugamento específico: processo de reticulação úmido contínuo MXL® de Monforts, conforme descrito, por exemplo, em

15 [www.Monforts.de](http://www.Monforts.de) que compreende impregnação ("padding"),

secagem a aproximadamente 110°C e 30-35°C vapor, e umidade residual 5-6% por aproximadamente 3 minutos, lavagem e tratamento final de acabamento (calandragem e encolhimento). O tecido descrito acima, após o processo 5 de acabamento indicado, apresentou as seguintes propriedades:

Propriedade	Método de Teste	Resultado
Peso (g/m <sup>2</sup> )		132
Resistência ao rasgamento da trama [g]	Marks & Spencer, P29 datado de julho de 1994	761
Resistência ao rasgamento urdume [g]	Marks & Spencer, P29 datado de julho de 1994	1326
Resistência à tração trama [N]	Marks & Spencer, P11 datado de julho de 1994	14
Resistência à tração urdume [N]	Marks & Spencer, P11 datado de julho de 1994	68
Alongamento [%]	Dupont TTM 075	12,6
Crescimento [%]	Dupont TTM 077	4,2
Estabilidade dimensional; largura do tecido [cm]	lavagem à máquina a 40°C + secagem em superfície plana ("line dry")	145,7
Estabilidade dimensional: encolhimento urdume [%]	lavagem à máquina a 40°C + secagem em superfície plana ("line dry")	-1
Estabilidade dimensional: encolhimento da trama [%]	lavagem à máquina a 40°C + secagem em superfície plana ("line dry")	-0,5
Propriedades de recuperação do enrugamento: Taxa DP	Marks & Spencer, P134 datado de set/2004	3,1
Propriedades de recuperação do enrugamento: ângulo recuperação de vinco [dge]	Marks & Spencer, P22	220

Exemplo 31 - Tecido para Confecção de Camisas

O tecido para confecção de camisas foi produzido utilizando o seguinte:

10 Fios de urdume: fio 100% algodão fiado em anel, contagem Ne 40/1

Fios de trama: os fios de trama foram tingidos em cones antes do processo de tecelagem. Fio compósito fiado no núcleo feito de algodão e fibras à base de resina OBC do Exemplo 25 acima, 40 denier na contagem e contagem total 5 de fio Ne 40/1.

Estrutura de tecido de tafetá: Densidade no tear 50 pontas/cm e 24 batidas ("picks")/cm, largura total do pente do tear 170 cm, número total ou pontas no urdume 8501.

10 O tecido acima foi processado segundo uma rotina de acabamento, como segue:

Chamuscagem + desengomagem	Velocidade do processo : 90 m/min temperatura do tecido aprox. 60°C
Purga (7 tanques)	Velocidade do processo 50 m/min equipamento constituído de 7 tanques de lavagem individuais temperatura do liquor de lavagem ajustada em 70°C-75°C-80°C-85°C-90°C-90°C-90°C (respectivamente para cada tanque)
Branqueamento	Processo semi-contínuo "Pad batch" Temperatura ambiente 20 horas de processamento "batching"
Purga (6 tanques)	Velocidade do processo 50 m/min equipamento constituído de 6 tanques de lavagem individuais temperatura do liquor de lavagem ajustada em 90°C-95°C-95°C-95°C-80°C-60°C (respectivamente para cada tanque)
Mercerização	Velocidade do processo : 50m/min Temperatura : 60°C
Lavagem	95°C-95°C-80°C-80°C
Bastidor de estiramento/secagem ("tenter frame")	Velocidade do processo : 40m/min Temperatura : 100°C
Acabamento + bastidor de estiramento, sanforização	Velocidade do processo : 50 m/min 120°C

As etapas de acabamento e processamento em bastidor de estiramento incluem o seguinte tratamento antienrugamento específico: processo de reticulação úmido contínuo MXL® de Monforts, conforme descrito, por exemplo, em

5 www.Monforts.de que compreende impregnação ("padding"), secagem a aproximadamente 110°C e 30-35°C vapor, e umidade residual 5-6% por aproximadamente 3 minutos, lavagem e tratamento final de acabamento (calandragem e encolhimento). O tecido descrito acima, após o processo de acabamento indicado, apresentou as seguintes propriedades:

Propriedade	Método de Teste	Resultado
Peso (g/m <sup>2</sup> )		130
Resistência ao rasgamento da trama [g]	Marks & Spencer, P29 datado de julho de 1994	565
Resistência ao rasgamento urdume [g]	Marks & Spencer, P29 datado de julho de 1994	1174
Resistência à tração trama [N]	Marks & Spencer, P11 datado de julho de 1994	14
Resistência à tração urdume [N]	Marks & Spencer, P11 datado de julho de 1994	64
Alongamento [%]	Dupont TTM 075	9,2
Crescimento [%]	Dupont TTM 077	2,8
Estabilidade dimensional; largura do tecido [cm]	lavagem à máquina a 40°C + secagem em superfície plana ("line dry")	150
Estabilidade dimensional: encolhimento urdume [%]	lavagem à máquina a 40°C + secagem em superfície plana ("line dry")	-0,8
Estabilidade dimensional: encolhimento da trama [%]	lavagem à máquina a 40°C + secagem em superfície plana ("line dry")	-0,5
Propriedades de recuperação do enrugamento: Taxa DP	Marks & Spencer, P134 datado de set/2004	3,0
Propriedades de recuperação do enrugamento: ângulo recuperação de vinco [dge]	Marks & Spencer, P22	242

REIVINDICAÇÕES

1. Tecido estirável capaz de ser submetido a um tratamento antienrugamento, caracterizado pelo fato de compreender:
- 5 (A) um interpolímero de etileno/α-olefina que, antes da reticulação, possui uma ou mais das seguintes características:
- (1) um índice médio de blocos maior que zero e de cerca de até 1,0 e uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , 10 superior a cerca de 1,3; ou
- (2) pelo menos uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada utilizando TREF, sendo que a fração tem um índice de blocos de pelo menos 0,5 e de cerca de até 1; ou
- 15 (3) um  $M_w/M_n$  de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão,  $T_m$ , em graus Celsius, e uma densidade,  $d$ , em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de  $T_m$  e  $d$  correspondem à relação:
- $$T_m > - 2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2; \text{ ou}$$
- 20 (4) um  $M_w/M_n$  de cerca de 1,7 a cerca de 3,5 e um calor de fusão,  $\Delta H$  em J/g e uma quantidade delta,  $\Delta T$ , em graus Celsius definida como a diferença de temperatura entre o pico DSC mais alto e o pico CRYSTAF mais alto, onde os valores numéricos de  $\Delta T$  e  $\Delta H$  possuem as seguintes 25 relações:
- $$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ maior que zero e até } 130 \text{ J/g,}$$
- $$\Delta T \geq 48^\circ\text{C para } \Delta H \text{ maior que } 130 \text{ J/g,}$$
- 30 onde o pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF é de 30°C; ou
- (5) uma recuperação elástica,  $Re$ , a 300 por cento de deformação e 1 ciclo medido com uma película moldada por 35 compressão do interpolímero de etileno/α-olefina, e possui uma densidade,  $d$ , em gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos de  $Re$  e  $d$  satisfazem a seguinte

relação quando o interpolímero de etileno/  $\alpha$ -olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada:

Re > 1481 - 1629(d); ou

(6) uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada utilizando TREF, sendo que a fração possui um teor de comonômero molar pelo menos 5 por cento maior do que o de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, onde dito interpolímero de etileno aleatório comparável compreende o(s) mesmo(s) comonômero(s) e um índice de fusão, densidade e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento daquele do interpolímero; ou

(7) um módulo de armazenamento a 25°C, G'(25°C) e um módulo de armazenamento a 100°C, G'(100°C), sendo que a relação de G'(25°C) para G'(100°C) está na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 9:1; e

(B) pelo menos um outro material;

sendo que o tecido possui um estiramento ("stretch") de pelo menos 8 por cento, medido de acordo com ASTM D3107, e uma classificação de prensa permanente de pelo menos 3,0 após 5 lavagens utilizando AATCC-124 ou Marks e Spencer P134 após dito tecido ser submetido a um tratamento antienrugamento.

2. Tecido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o outro material ser selecionado do grupo consistindo de celulose, algodão, fibra de linho, rami, rayon, viscose, cânhamo, lã, seda, linho, bambu, tencel, viscose, angorá, poliéster, poliamida, polipropileno, e suas misturas.

3. Tecido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a celulose compreender de 60 a 97 por cento em peso do tecido.

4. Tecido, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de a celulose compreender pelo menos 90 por cento em peso do tecido.

5. Tecido, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado

pelo fato de a celulose compreender algodão.

6. Tecido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o interpolímero de etileno/α-olefina compreender de 2 por cento a 10 por cento em peso do tecido.

7. Tecido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a resistência do tecido ao rasgamento ser de pelo menos 1,5 libras, conforme medido de acordo com ASTM D1424 ou de pelo menos 1,1 libras, conforme medido por Marks and Spencer P11.

8. Tecido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o interpolímero de etileno/α-olefina ter uma densidade de cerca de 0,865 a cerca de 0,92 g/cm<sup>3</sup> (ASTM D 792) e um índice de fusão de cerca de 0,1 a cerca de 10g/10 minutos antes da qualquer reticulação.

9. Tecido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o interpolímero de etileno/α-olefina estar na forma de uma ou mais fibras compreendendo o produto de reação de interpolímero de etileno/α-olefina e pelo menos um agente reticulador, sendo que dita fibra possui um denier de cerca de 1 denier a cerca de 180 denier.

10. Tecido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de pelo fato de o interpolímero de etileno/α-olefina estar na forma de uma ou mais fibras compreendendo o produto de reação de interpolímero de etileno/α-olefina e pelo menos um agente reticulador, sendo que dita uma ou mais fibras compreende de cerca de 1 a cerca de 30% em peso do tecido.

11. Tecido, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de o tecido ser um tecido de malha.

12. Tecido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o interpolímero de etileno/α-olefina estar na forma de uma ou mais fibras compreendendo o produto de reação de interpolímero de etileno/α-olefina e pelo menos um agente reticulador e sendo que dita uma ou mais fibras compreendem de cerca de

1 a cerca de 10% em peso do tecido.

13. Tecido, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de o tecido ser um tecido de tear.

5 14. Tecido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o interpolímero de etileno/α-olefina estar na forma de uma ou mais fibras compreendendo o produto de reação de interpolímero de etileno/α-olefina e pelo menos um agente reticulador, 10 sendo que dita uma ou mais fibras compreendem um teor de gel de cerca de pelo menos 10% em peso.

15. Tecido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de poder ser estirado em duas dimensões.

15 16. Tecido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender ligações permanentes que o tornam relativamente resistente ao enrugamento.

20 17. Tecido, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de ter uma classificação de prensa permanente de pelo menos 3,0 após 5 lavagens utilizando AATCC-124 ou Marks and Spencer P134.

25 18. Tecido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de reter suas estabilidade dimensional após o tratamento antienrugamento.

19. Tecido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o outro material compreender queratina e o tecido tornar-se lavável e resistente ao enrugamento, dispensando o ferro de passar.

30 20. Tecido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de fato de o interpolímero de etileno/α-olefina estar na forma de uma ou mais fibras compreendendo o produto de reação de interpolímero de etileno/α-olefina e pelo menos um agente reticulador, 35 sendo que o outro material compreende queratina, e dito tecido torna-se lavável e resistente ao enrugamento, dispensando o ferro de passar.

21. Tecido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de quaisquer víncos nele formados ficarem substancialmente retidos após lavagem.
22. Peça de vestuário, caracterizada pelo fato de 5 compreender o tecido, conforme definido na reivindicação 1.
23. Peça de vestuário, de acordo com a reivindicação 22, caracterizada pelo fato de ter uma classificação de retenção de víncos de pelo menos 3,0 após 5 lavagens 10 utilizando AATCC-143-1996.
24. Tecido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a relação de crescimento percentual para a estiramento percentual ser de cerca de 0,05 a cerca de 0,5.
25. Tecido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender fibras elásticas que compreendem um polímero selecionado do grupo consistindo de tereftalato de polibutileno, spandex, poli(tereftalado de etileno), poli(tereftalado de trimetileno) e suas misturas. 15 20

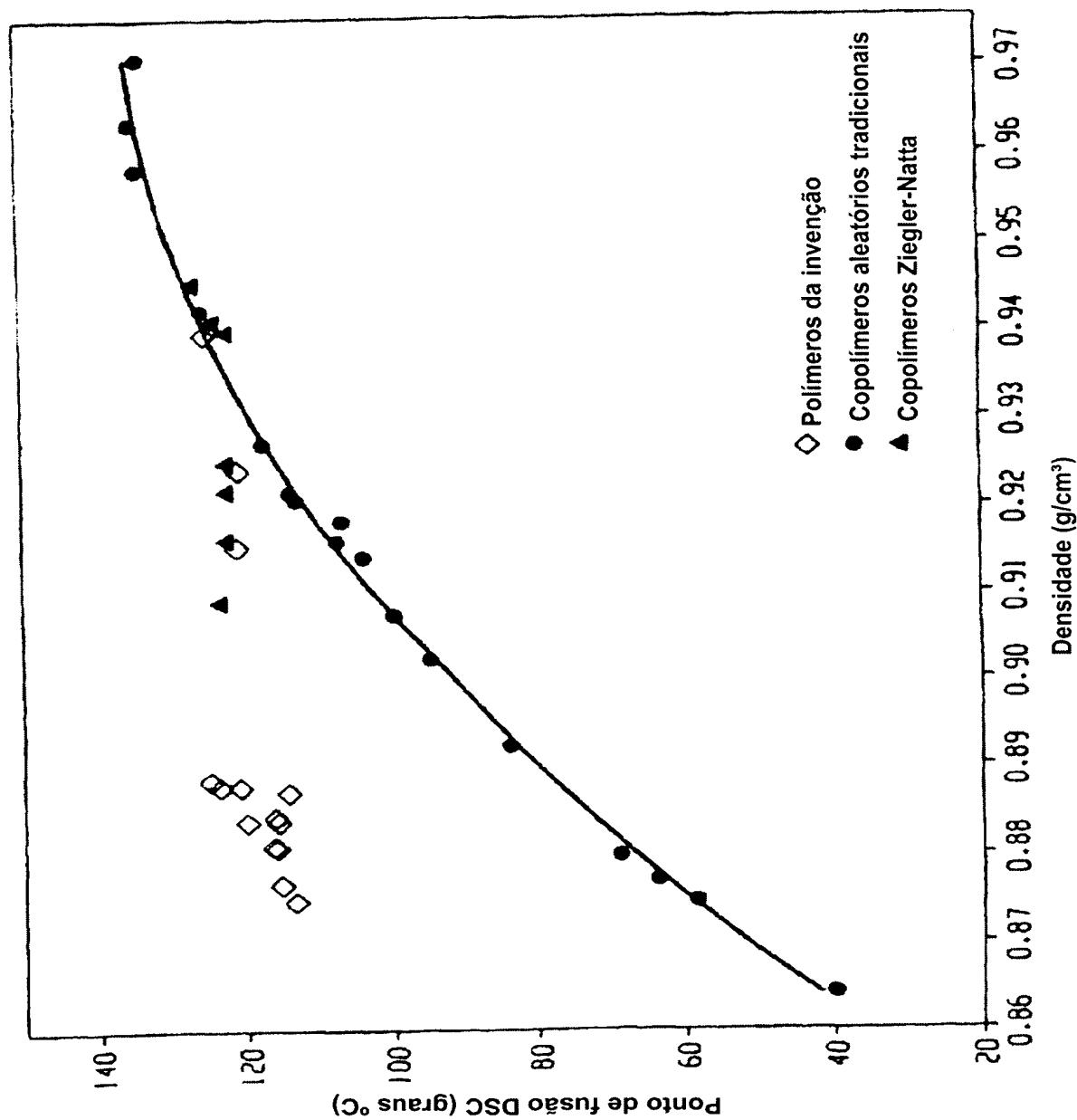


FIG. 1

2/8

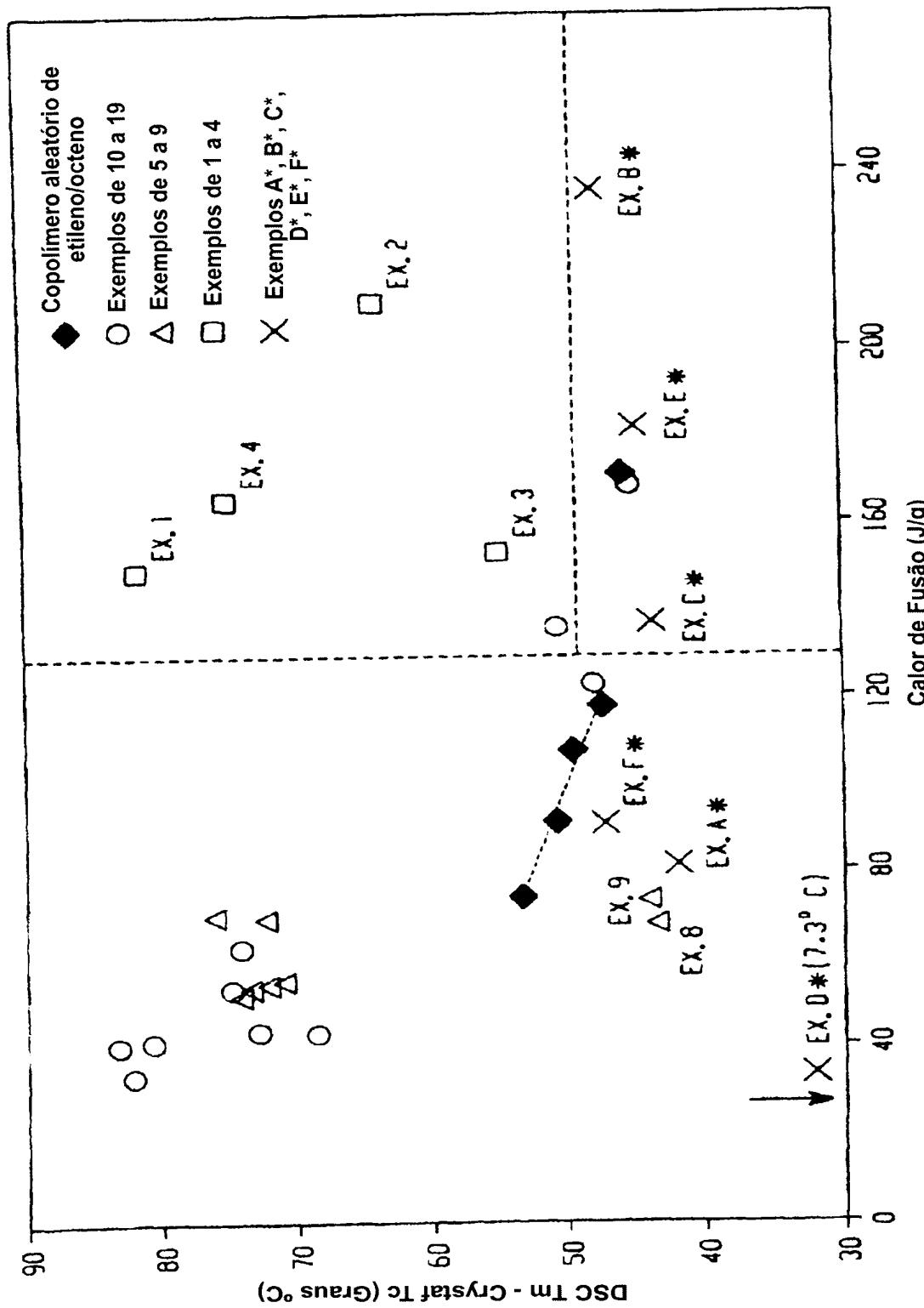


FIG.2

3/8

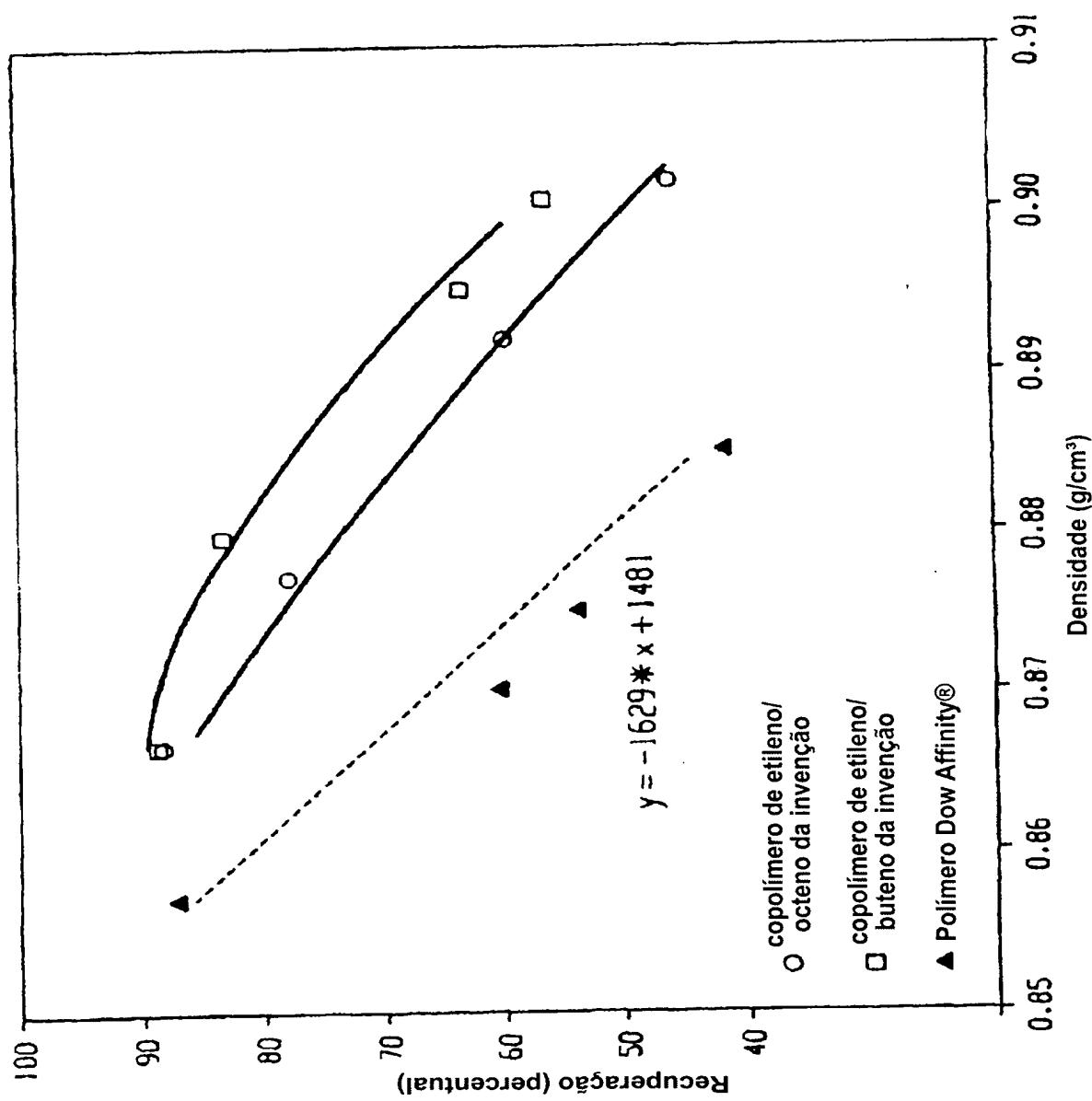


FIG.3

4/8

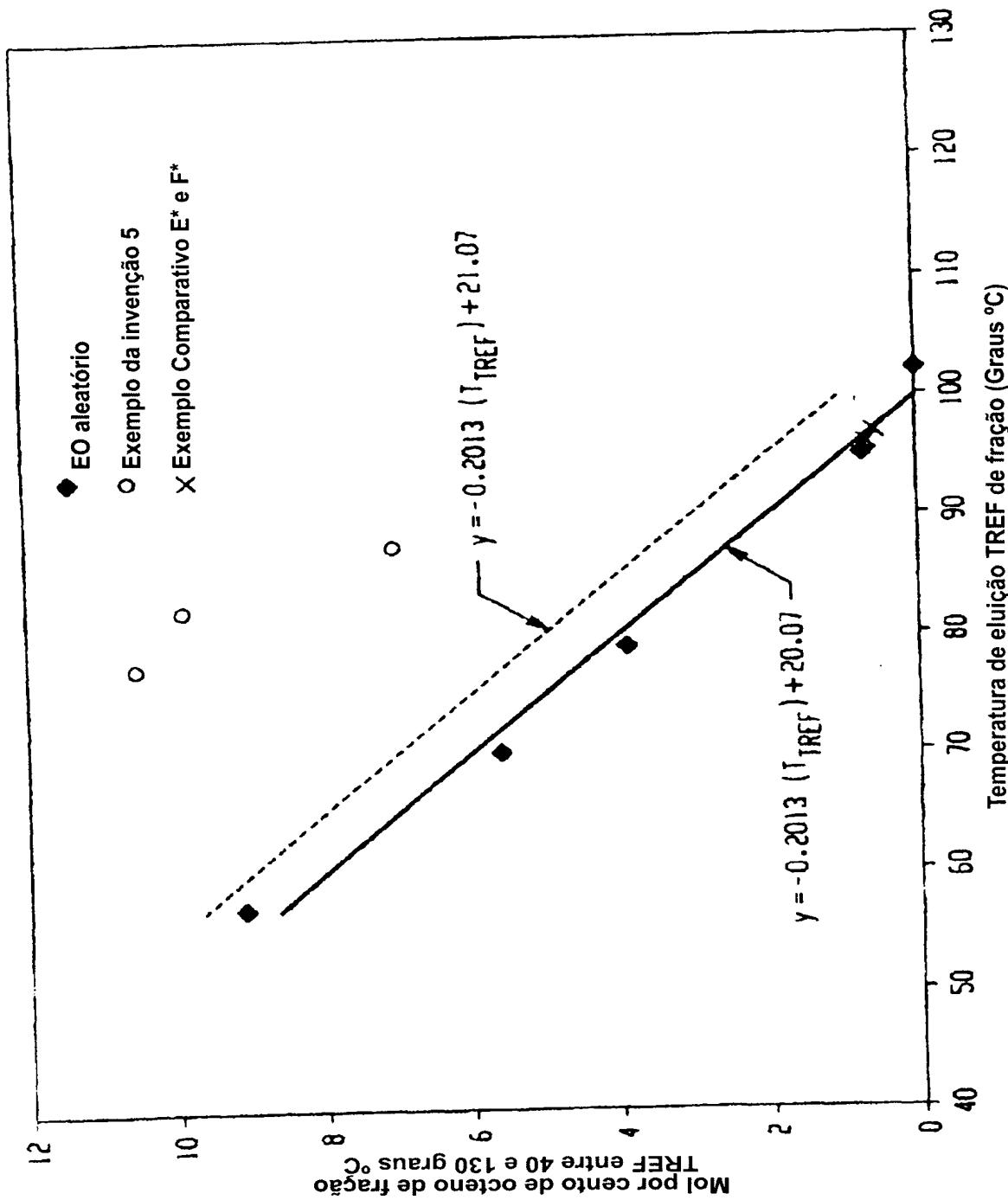


FIG.4

5/8

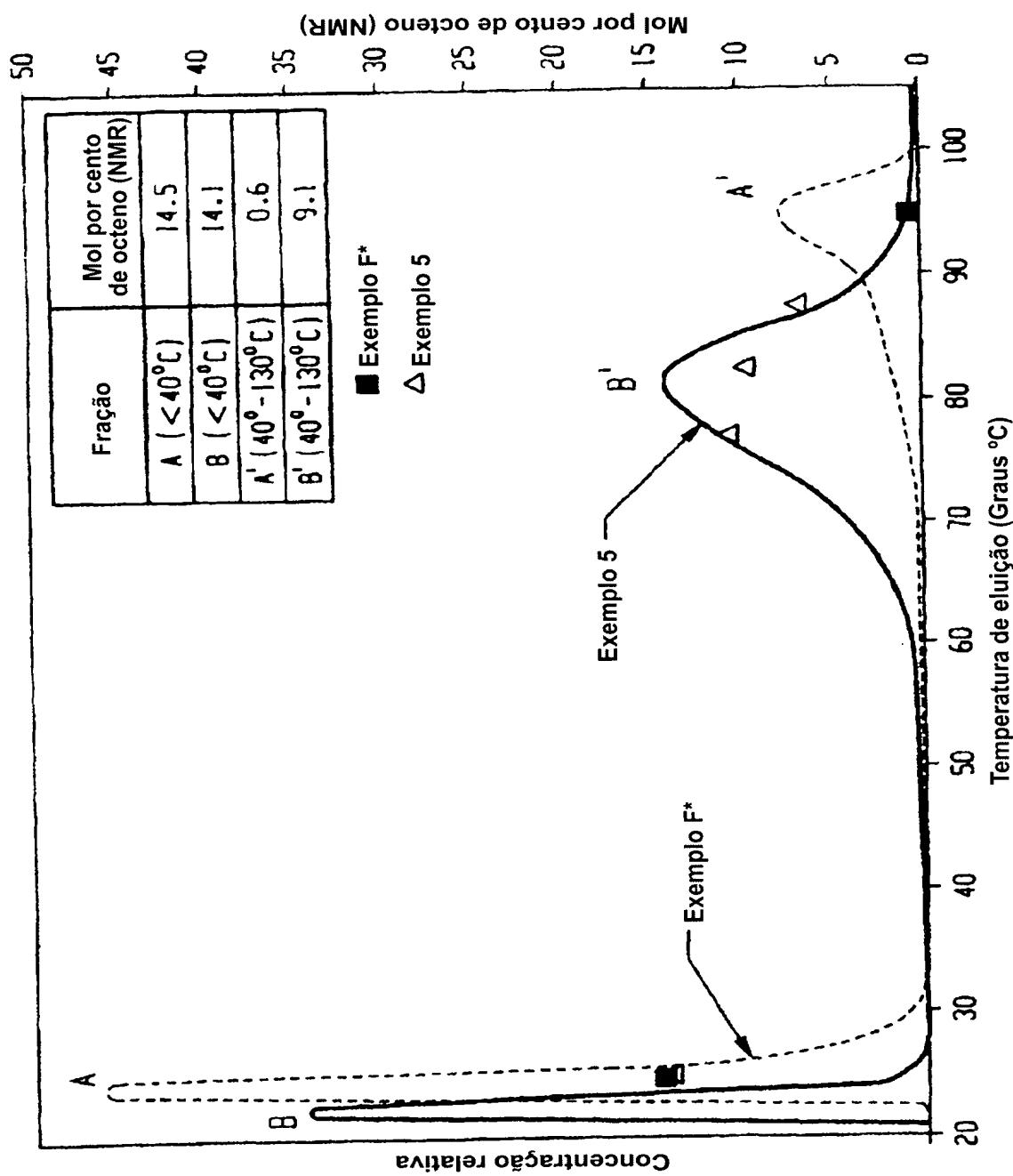


FIG.5

6/8

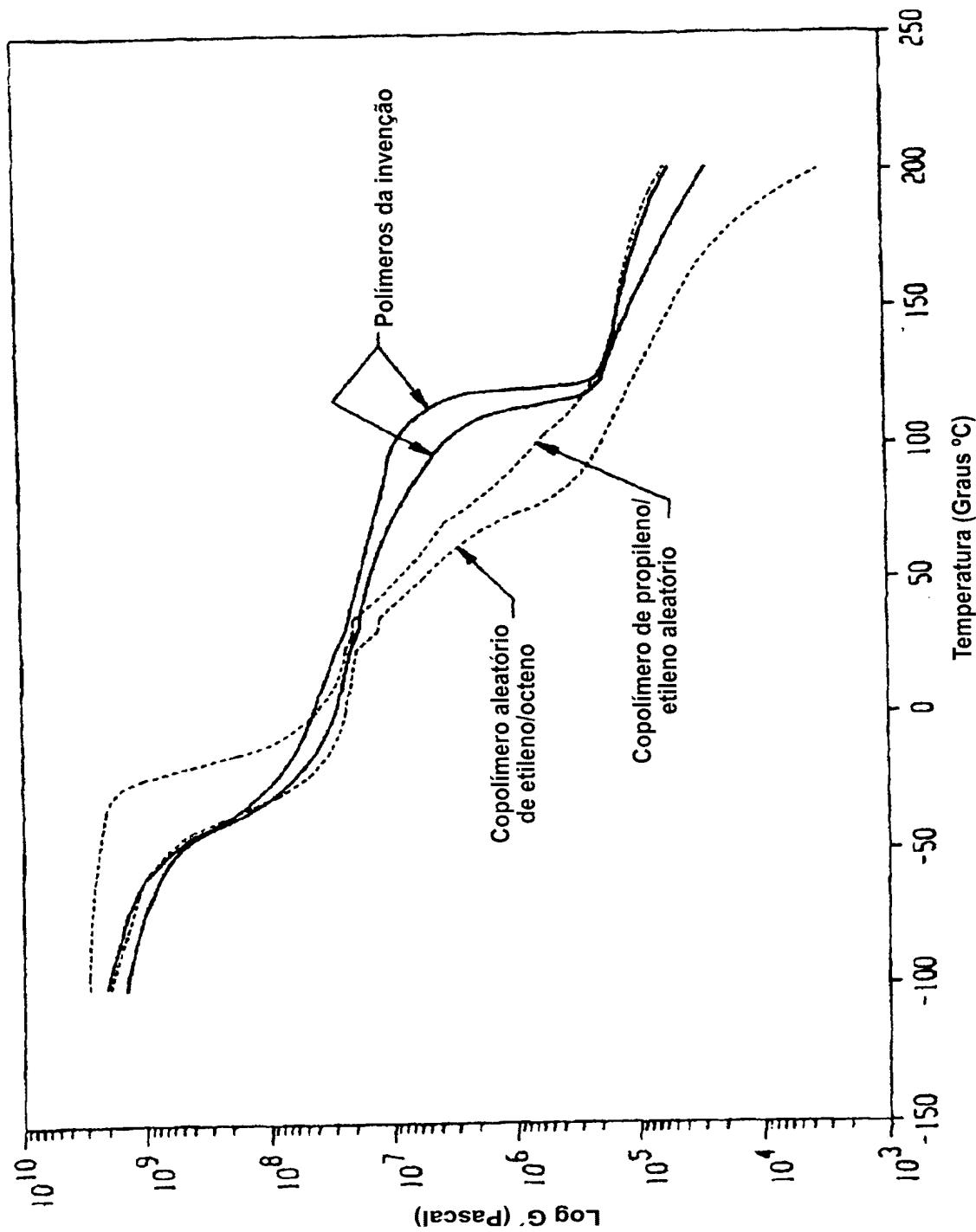


FIG.6

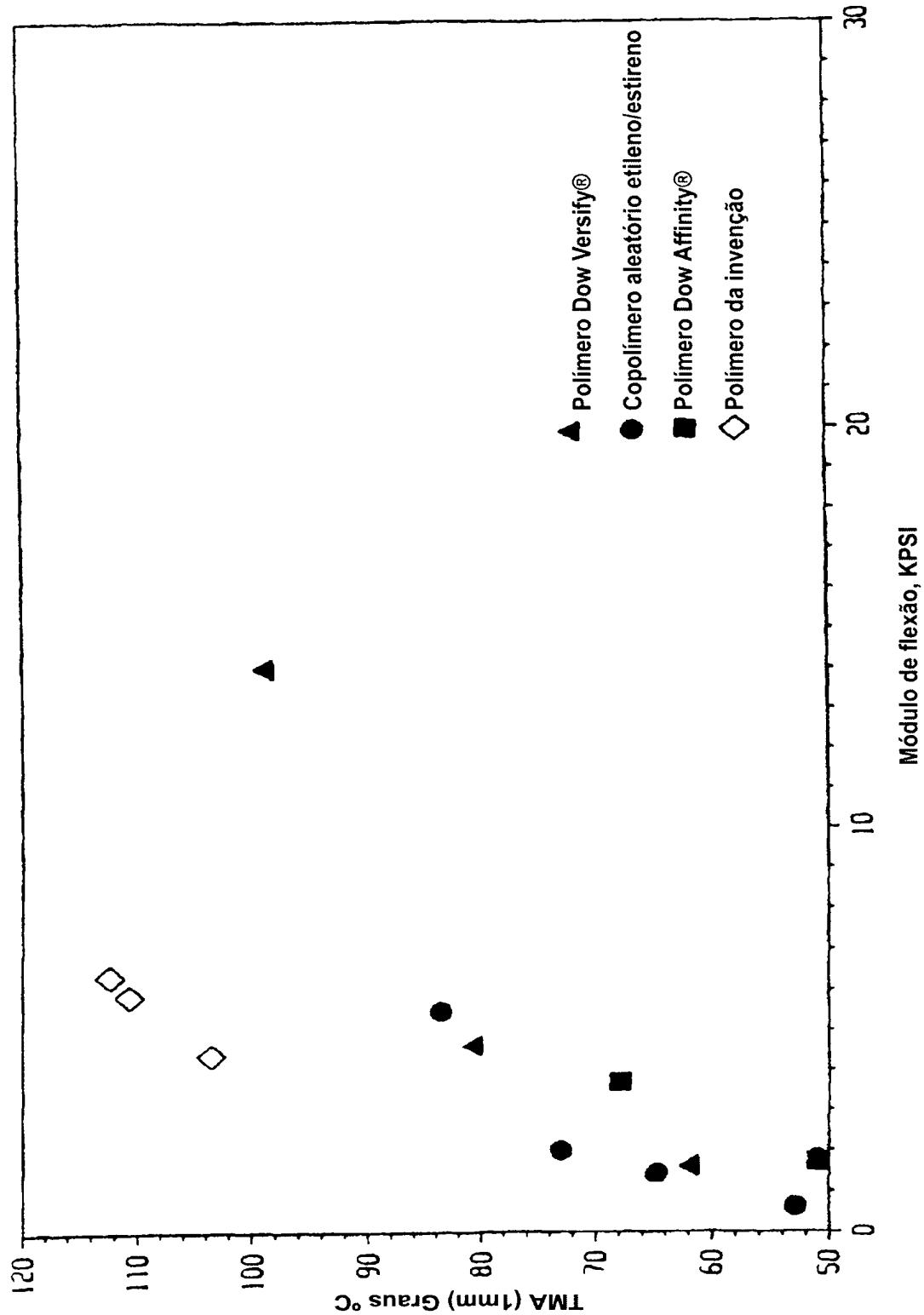
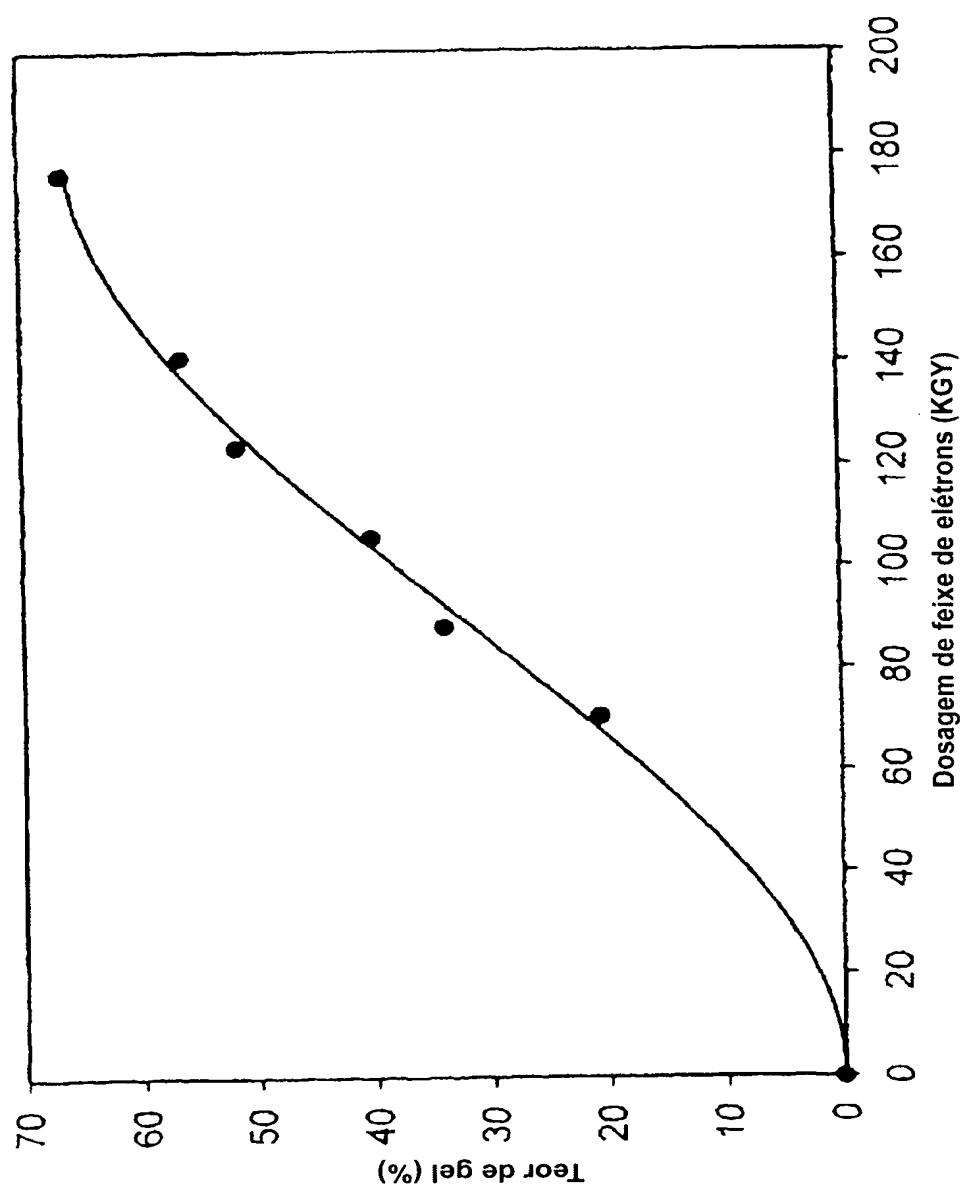


FIG. 7

**8/8**



**FIG.8**

RESUMO

“TECIDO ESTIRÁVEL CAPAZ DE SER SUBMETIDO A UM TRATAMENTO ANTIENRUGAMENTO E PEÇA DE VESTUÁRIO”.

5 Composições com boa resistência ao enrugamento e outras propriedades quando convertidas em peças de vestuário que podem ser produzidas a partir de um copolímero de etileno em multibloco. Os tecidos e peças de vestuário resultantes frequentemente possuem boa resistência química, resistência térmica e são dimensionalmente  
10 estáveis.