



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

(21) PI 0714747-3 A2



(22) Data de Depósito: 06/09/2007
(43) Data da Publicação: 14/05/2013
(RPI 2210)

(51) Int.Cl.:
D04B 1/18
D04B 21/18

(54) Título: PANO ENTRELAÇADO, ROUPA, FIBRA APROPRIADA PARA ARTIGOS TÊXTEIS, ARTIGO ENTRELAÇADO EMPENADO E ARTIGO ENTRELAÇADO CIRCULAR

(30) Prioridade Unionista: 06/09/2006 US 60/824,757

(73) Titular(es): Dow Global Technologies Inc

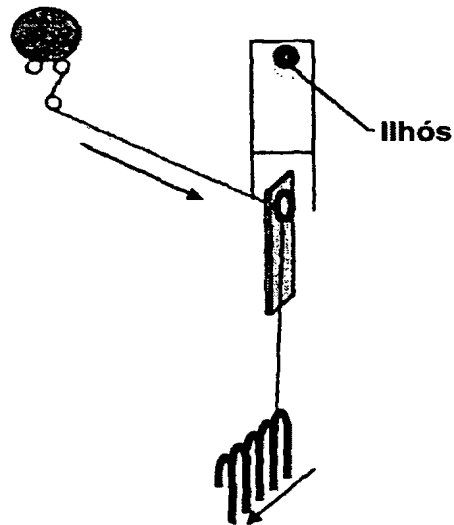
(72) Inventor(es): DEBBIE YUEN - YUEN CHU, FABIO D'OTTAVIANO, Guido Bramante, HONGYU CHEN, JERRY CHEN, TING WANG, JOSÉ MANUEL REGO, SHIH - YAM LAI

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2007077782 de 06/09/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/030980de 13/03/2008

(57) Resumo: PANO ENTRELAÇADO, ROUPA, FIBRA APROPRIADA PARA ARTIGOS TÊXTEIS, ARTIGO ENTRELAÇADO EMPENADO E ARTIGO ENTRELAÇADO CIRCULAR. Foram descobertas agora composições de panos entrelaçados que têm, frequentemente uma combinação balanceada de propriedades desejáveis. As ditas composições compreendem interpolímeros olefínicos em blocos. Estas composições permitem processabilidade melhorada quando são usadas para fabricar panos entrelaçados.



"PANO ENTRELAÇADO, ROUPA, FIBRA APROPRIADA PARA ARTIGOS TÊXTEIS, ARTIGO ENTRELAÇADO EMPENADO E ARTIGO ENTRELAÇADO CIRCULAR".

Campo da invenção

5 Esta invenção refere-se a panos entrelaçados e fibras poliolefínicas melhoradas.

Histórico e sumário da invenção

Muitos materiais diferentes têm sido usados na fabricação de panos entrelaçados para uso em, por exemplo, roupas.

10 Freqüentemente é desejável que tais panos tenham uma combinação de propriedades desejáveis incluindo uma ou mais das seguintes: estabilidade dimensional, propriedades de deformação térmica, capacidade de pode ser esticado numa ou ambas as dimensões, resistência

15 química, térmica e à abrasão, tenacidade, etc. Freqüentemente, também é importante que tais panos sejam capazes de resistir à lavagem manual ou por máquina sem degradar significativamente uma ou mais das propriedades supra mencionadas. Adicionalmente, é usualmente desejável

20 que aumente a produtividade operacional com defeitos reduzidos, por exemplo, ruptura de fibra. Infelizmente, os materiais anteriores sofrem, freqüentemente, de uma ou mais deficiências nas propriedades acima mencionadas. Além disso, os materiais anteriores podem de alguma

25 maneira, limitar o processo de entrelaçamento, por exemplo, a produção pode ser limitada a um sistema de alimentação por polia oposto a um sistema por ilhós. Agora foram descobertas fibras melhoradas que se desenrolam melhor de uma bobina e reduzem defeitos tais

30 como defeitos de pano e filamento elástico ou ruptura de fibra. O uso das fibras inventivas pode reduzir a intensificação de fragmentos de fibra num suporte de agulha - um problema que ocorre freqüentemente em máquinas de entrelaçamento circular quando resíduo

35 polimérico adere na superfície da agulha. Portanto, as fibras inventivas podem reduzir rupturas de pano correspondentes causadas pelo resíduo.

Semelhantemente, foram descobertas composições de pano entrelaçado que têm freqüentemente uma combinação balanceada de propriedades desejáveis. Estas composições permitem melhorar a processabilidade. O pano entrelaçado da presente invenção é, tipicamente, um pano entrelaçado compreendendo: (A) um interpolímero de etileno/ α -olefina, sendo que o interpolímero de etileno/ α -olefina tem uma ou ambas das seguintes características: (1) um índice médio de blocos 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; ou (2) pelo menos uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado usando TREF, caracterizada por ter um índice de blocos de pelo menos 0,5 e até cerca de 1; ou (3) 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 grama/centímetro cúbico, sendo que os valores de T_m e d correspondem à relação: $T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$; ou (4) M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e se distinguir por um calor de fusão, ΔH , em J/g, e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius, definida como a diferença de temperatura entre o pico de DSC máximo e o pico de CRYSTAF máximo, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm as seguintes relações: $\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81$ para ΔH maior que zero e até 130 J/g; $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ para ΔH maior que 130 J/g, sendo que se determina o pico de CRYSTAF usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico de CRYSTAF identificável, então a temperatura de CRYSTAF será de 30°C; ou (5) uma recuperação elástica porcentual, R_e , em deformação de 300 por cento, e 1 ciclo, medida com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e tem uma densidade, d , em grama por centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de R_e e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ α -olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada: $R_e > 1481 - 1629(d)$; ou (6) uma fração

molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado usando TREF, caracterizada por ter um conteúdo molar de comonômero de pelo menos 5 por cento, maior que aquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável tem os mesmos comonômeros e tem um índice de fusão, densidade, e conteúdo molar de comonômero (baseado em todo o polímero) dentro dos limites de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina; ou (7) um módulo de armazenamento a 25°C, $G'(25^\circ\text{C})$, e um módulo de armazenamento a 100°C, $G'(100^\circ\text{C})$, sendo que a razão $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ está na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 9:1; e (B) pelo menos um outro material; sendo que o pano tem menos que cerca de 5 por cento de encolhimento após lavagem de acordo com AATCC 135 IV Ai. Preferivelmente, o interpolímero de etileno/ α -olefina exibe a uma ou mais características poliméricas antes da ocorrência de qualquer reticulação. Em alguns casos, o interpolímero de etileno/ α -olefina reticulado pode exibir também uma ou mais das sete propriedades acima mencionadas.

Freqüentemente, o outro material é selecionado do grupo consistindo de celulose, algodão, fibra de linho, rami, raion, viscose, cânhamo, lã, seda, linho, bambu, pelo de cabra angorá, poliéster, poliamida, polipropileno, e misturas dos mesmos. Os panos preferidos incluem aqueles nos quais o outro material compreende celulose, lã, ou mistura dos mesmos e sendo que o material é entrelaçado ou tecido. Os melhoramentos acima descritos podem permitir aumento da produtividade operacional com redução de defeitos. Igualmente, o pano pode ser fabricado ou em máquina convencional de confeccionar ilhoses ou de roldana.

35 Breve descrição dos desenhos

A Figura 1 mostra a relação ponto de fusão/densidade para os polímeros inventivos (representados por losangos)

comparados com copolímeros aleatórios tradicionais (representados por círculos) e copolímeros Ziegler-Natta (representados por triângulos).

A Figura 2 mostra gráficos de delta DSC/CRYSTAF como uma
5 função da entalpia de fusão por DSC para vários polímeros. Os losangos representam copolímeros aleatórios de etileno/octeno; os quadrados representam polímeros dos Exemplos 1-4; os triângulos representam polímeros dos Exemplos 5-9; e os círculos representam polímeros dos
10 Exemplos 10-19. Os símbolos "X" representam polímeros dos Exemplos A*-F*.

A Figura 3 representa o efeito da densidade sobre a recuperação elástica para películas não-orientadas preparadas com os interpolímeros inventivos
15 (representados por quadrados e círculos) e copolímeros tradicionais (representados por triângulos que são vários polímeros AFFINITY™ (obteníveis de The Dow Chemical Company)). Os quadrados representam copolímeros inventivos de etileno/buteno; e os círculos representam
20 copolímeros inventivos de etileno/octeno.

A Figura 4 é um gráfico de conteúdo de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno fracionado por TREF contra temperatura de eluição por TREF da fração para o polímero do Exemplo 5 (representado por círculos) e para
25 os polímeros comparativos E e F (representados pelos símbolos "X"). Os losangos representam copolímeros aleatórios tradicionais de etileno/octeno.

A Figura 5 é um gráfico de conteúdo de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno fracionado por TREF
30 contra temperatura de eluição por TREF da fração para o polímero do Exemplo 5 (curva 1) e para o polímero comparativo F (curva 2). Os quadrados representam o Exemplo F* e os triângulos representam o Exemplo 5.

A Figura 6 representa um gráfico do log de módulo de armazenamento como uma função da temperatura para
35 copolímero de etileno/1-octeno comparativo (curva 2) e copolímero de propileno/etileno (curva 3) e para dois

copolímeros em blocos de etileno/1-octeno da invenção produzidos com diferentes quantidades de agente de permuta de cadeia (curvas 1).

5 A Figura 7 mostra um gráfico de TMA (1 mm) contra módulo de flexão para alguns polímeros inventivos (representados por losangos) comparado com alguns polímeros conhecidos. Os triângulos representam vários polímeros Dow VERSIFY™ (obteníveis de The Dow Chemical Company); os círculos representam vários copolímeros aleatórios de etileno/estireno; e os quadrados representam vários
10 polímeros Dow AFFINITY™ (obteníveis de The Dow Chemical Company).

A Figura 8 mostra o transportador eletrônico de tensão constante usado para determinar o coeficiente médio de atrito.
15

A Figura 9 mostra a primeira configuração de filetagem usada para determinar o coeficiente médio de atrito.

A Figura 10 mostra a segunda configuração de filetagem usada para determinar o coeficiente médio de atrito.

20 A Figura 11 mostra uma ilustração de uma máquina de entrelaçamento compreendendo um alimentador de polia.

A Figura 12 mostra uma ilustração de uma máquina de entrelaçamento compreendendo um alimentador de ilhós.

A Figura 13 mostra um mapa de processo de um processo típico de tingimento e acabamento.
25

A Figura 14 mostra um diagrama do conjunto suspensor empregado em ASTM D 2594.

Descrição detalhada da invenção

Definições gerais

30 "Fibra" significa um material no qual a razão de comprimento para diâmetro é maior que cerca de 10. Tipicamente, classifica-se a fibra de acordo com o seu diâmetro. De um modo geral, define-se fibra em filamento como tendo um diâmetro de fibra individual maior que
35 cerca de 15 denier, usualmente maior que cerca de 30 denier por filamento. Fibra de denier fino refere-se, geralmente, a uma fibra tendo um diâmetro menor que cerca

de 15 denier por filamento. Geralmente, define-se fibra de microdenier como a fibra que possui um diâmetro menor que cerca de 100 microdenier por filamento.

5 "Fibra em filamento" ou "fibra de um só filamento" significa uma fiada de comprimento indefinido (isto é, não predeterminado), oposto a uma "fibra curta" que é uma fiada descontínua de material de comprimento definido (isto é, uma fiada que foi cortada ou dividida diferentemente em segmentos de um comprimento
10 predeterminado).

"Elástica" significa que uma fibra recuperará pelo menos cerca de 50 por cento de seu comprimento estirado após o primeiro puxão e após o quarto para 100% de deformação (dobrado o comprimento). A elasticidade pode também ser
15 descrita pela "deformação permanente" da fibra. Deformação permanente é o contrário de elasticidade. Uma fibra é estirada até um determinado ponto e subseqüentemente liberada até a posição original antes do estiramento, e então estirada novamente. O ponto no qual
20 a fibra começa a puxar uma carga é designado como a deformação permanente porcentual. "Materiais elásticos" também são referidos na técnica como "elastômeros" e "elastoméricos". Material elástico (algumas vezes referido como um artigo elástico) inclui o próprio
25 copolímero como também, mas não limitado ao copolímero na forma de uma fibra, película, tira, fita, cinta, folha, revestimento, molde e similares. O material elástico preferido é fibra. O material elástico pode estar curado ou não curado, irradiado ou não irradiado, e/ou
30 reticulado ou não reticulado.

"Material não elástico" significa um material, por exemplo, uma fibra, que não é elástica da forma definida acima.

35 "Substancialmente reticulado" e termos semelhantes significam que o copolímero, moldado ou na forma de um artigo, tem xilenos extraíveis menores ou iguais a 70 por cento em peso (isto é, maior ou igual a 30 por cento em

peso de conteúdo de gel), preferivelmente menor ou igual a 40 por cento em peso (isto é, maior ou igual a 60 por cento em peso de conteúdo de gel). Xilenos extraíveis (e conteúdo de gel) são determinados de acordo com ASTM D-
5 2765.

"Fibra de filamento homogêneo" significa uma fibra que tem um só domínio ou região de polímero, e que não tem quaisquer outras regiões distintas de polímero (tal como acontece nas fibras de dois componentes).

10 "Fibra de dois componentes" significa uma fibra que tem dois ou mais domínios ou regiões distintas de polímero. As fibras de dois componentes são também conhecidas como fibras conjugadas ou de multicomponentes. Usualmente, os polímeros são diferentes uns dos outros embora dois ou
15 mais componentes possam compreender o mesmo polímero. Os polímeros estão arrançados em zonas substancialmente distintas ao longo da seção transversal da fibra de dois componentes, e usualmente se estendem continuamente ao longo do comprimento da fibra de dois componentes. A
20 configuração de uma fibra de dois componentes pode ser, por exemplo, um arranjo envoltório-núcleo (no qual um polímero é circundado por outro), um arranjo lado-a-lado, um arranjo pi segmentado ou um arranjo "ilhas no mar". As fibras de dois componentes são ainda descritas em USP
25 6.225.243, 6.140.442, 5.382.400, 5.336.552 e 5.108.820.

"Fibras expandidas sob fusão ou fibras meltblown" são fibras formadas extrudando uma composição de polímero termoplástico através de uma pluralidade de capilares de matriz, usualmente circulares, finos como filamentos ou
30 filetes em correntes gasosas (por exemplo, ar) de alta velocidade convergentes que funcionam para atenuar os filamentos ou filetes a diâmetros reduzidos. Os filamentos ou filetes são transportados por correntes gasosas de alta velocidade e depositados numa superfície
35 coletora para formar uma teia de fibras dispersadas aleatoriamente com diâmetros médios geralmente menores que 10 microns.

"Fibras fiadas por fusão" são fibras formadas fundindo pelo menos um polímero e depois estirando a fibra na massa fundida até um diâmetro (ou outra forma de seção transversal) menor que o diâmetro (ou outra forma de seção transversal) da matriz.

"Fibras termossoldadas ou fibras spunbond" são fibras formadas extrudando uma composição de polímero termoplástico fundida como filamentos através de uma pluralidade de capilares de matriz, usualmente circulares, finos de uma fieira. O diâmetro dos filamentos extrudados é reduzido rapidamente, e depois os filamentos são depositados sobre uma superfície coletora para formar uma teia de fibras dispersadas aleatoriamente com diâmetros médios geralmente entre cerca de 7 e cerca de 30 microns.

"Não tecido" significa uma teia ou pano tendo uma estrutura de fibras ou filetes individuais que estão intercaladas aleatoriamente, mas não de uma maneira identificável tal como é o caso de um pano entrelaçado. A fibra elástica de acordo com incorporações da invenção pode ser empregada para preparar estruturas não tecidas assim como estruturas compostas de pano não tecido elástico em combinação com materiais não elásticos.

"Fio" significa um comprimento contínuo de filamentos torcidos ou emaranhados contrariamente que podem ser usados na manufatura de panos tecidos ou entrelaçados e outros artigos. O fio pode ser coberto ou não coberto. Fio coberto é um fio envolvido pelo menos parcialmente por uma cobertura externa de outra fibra ou material, tipicamente uma fibra natural tal como algodão ou lã.

"Polímero" significa um composto polimérico preparado polimerizando monômeros do mesmo tipo ou de tipos diferentes. O termo genérico "polímero" abrange os termos "homopolímero", "copolímero", "terpolímero" bem como "interpolímero".

"Interpolímero" significa um polímero preparado pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de

monômeros. O termo genérico "interpolímero" inclui o termo "copolímero" (que usualmente se emprega referindo-se a um polímero preparado a partir de dois tipos diferentes de monômeros) bem como o termo "terpolímero" (que usualmente se emprega referindo-se a um polímero preparado a partir de três tipos diferentes de monômeros). Ele também inclui polímeros produzidos polimerizando quatro ou mais tipos de monômeros.

O termo "interpolímero de etileno/ α -olefina" refere-se, geralmente, aos polímeros compreendendo etileno e uma α -olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Preferivelmente, o etileno compreende a fração molar majoritária de todo o polímero, isto é o etileno compreende pelo menos 50 por cento molar de todo o polímero. Mais preferivelmente, o etileno compreende menos 60 por cento molar, pelo menos 70 por cento molar, ou pelo menos 80 por cento molar, com o restante substancial de todo o polímero compreendendo pelo menos um outro comonômero que seja preferivelmente uma α -olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Para muitos copolímeros de etileno/octeno, a composição preferida compreende um conteúdo de propileno maior que cerca de 80 por cento molar de todo o polímero e um conteúdo de octeno de cerca de 10 a cerca de 15, preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 20 por cento molar de todo o polímero. Em algumas incorporações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina não incluem aqueles produzidos em baixos rendimentos ou em quantidade mínima ou como um subproduto de um processo químico. Embora os interpolímeros de etileno/ α -olefina possam ser misturados com um ou mais polímeros, os interpolímeros de etileno/ α -olefina quando produzidos estão substancialmente puros e freqüentemente compreendem um componente majoritário do produto de reação de um processo de polimerização.

Os interpolímeros de etileno/ α -olefina compreendem etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis de α -olefinas em forma polimerizada, caracterizados por blocos

ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas. Isto é, os interpolímeros de etileno/ α -olefina são interpolímeros em blocos, preferivelmente interpolímeros ou copolímeros em multiblocos. Usam-se aqui os termos "interpolímero" e "copolímero" de modo permutável. Em algumas incorporações, o copolímero em multiblocos pode ser representado pela seguinte fórmula:

10 $(AB)_n$

onde n é pelo menos 1, preferivelmente um número inteiro maior que 1, tais como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, ou maior; "A" representa um segmento ou bloco duro e "B" representa um segmento ou bloco mole. Preferivelmente, os blocos A e os blocos B se ligam de maneira substancialmente linear, oposta a uma maneira substancialmente ramificada ou substancialmente em forma de estrela. Em outras incorporações, os blocos A e os blocos B estão distribuídos aleatoriamente ao longo da cadeia polimérica. Em outras palavras, os copolímeros, usualmente, não têm a estrutura a seguir.

AAA—AA—BBB—BB

Em outras incorporações ainda, os copolímeros em bloco usualmente não têm um terceiro tipo de bloco que compreende comonômeros diferentes. Já em outras incorporações, cada bloco A e cada bloco B tem monômeros ou comonômeros substancialmente distribuídos aleatoriamente dentro dos blocos. Em outras palavras, nem o bloco A nem o bloco B compreende dois ou mais subsegmentos (ou sub-blocos) de composição distinta, tal como um segmento de ponta, que tem uma composição substancialmente diferente do resto do bloco.

Os polímeros em multiblocos compreendem, tipicamente, várias quantidades de segmentos "duros" e de segmentos "moles". Segmentos "duros" se referem aos blocos de unidades polimerizadas nas quais o etileno está presente numa quantidade maior que 95 por cento em peso, e

preferivelmente maior que cerca de 98 por cento em peso baseado no peso do polímero. Em outras palavras, o conteúdo de comonômero (conteúdo de monômeros outros que não etileno) nos segmentos duros é menor que cerca de 5 por cento em peso, e preferivelmente menor que 2 por cento em peso baseado no peso do polímero. Em algumas incorporações, os segmentos duros compreendem todo ou substancialmente todo etileno. Por outro lado, segmentos "moles" se referem aos blocos de unidades polimerizadas nas quais o conteúdo de comonômero é maior que 5 por cento em peso (conteúdo de monômeros outros que não etileno), preferivelmente maior que 8 por cento em peso, maior que 10 por cento em peso, ou maior que 15 por cento em peso baseado no peso do polímero. Em algumas incorporações, o conteúdo 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, 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.

Freqüentemente, os segmentos moles podem estar presente num interpolímero em blocos de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 99 por cento em peso do peso total do interpolímero em blocos, preferivelmente de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 95 por cento em peso, de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 90 por cento em peso, de cerca de 15 a cerca de 85 por cento em peso, de cerca de 20 a cerca de 80, 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 blocos. Por outro lado, os segmentos duros podem ser

apresentados em faixas semelhantes. A porcentagem em peso de segmentos moles e a porcentagem em peso de segmentos duros podem ser calculadas baseadas nos dados obtidos de DSC ou NMR. Tais métodos e cálculos estão divulgados no pedido de patente U.S. serial n° 11/376.835 depositado simultaneamente, documento de procurador N° 385063999558, intitulado "Ethylene/ α -Olefin Block Interpolymers" ("Interpolímeros em blocos de etileno/ α -olefina"), depositado em 15 de março de 2006, em nome de Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt, et. al. e transferido para Dow Global Technologies Inc., a divulgação do qual aqui se incorpora, em sua totalidade, por referência.

O termo "cristalino", se empregado, referir-se-á a um polímero que possui uma transição de primeira ordem ou ponto de fusão cristalino (T_m) determinado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) ou por técnica equivalente. O termo pode ser usado de uma forma que permite a troca ou substituição com o termo "semicristalino". O termo "amorfo" refere-se a um polímero não dispendo de um ponto de fusão cristalino determinado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) ou por técnica equivalente.

O termo "copolímero em multiblocos" ou "copolímero segmentado" refere-se a um polímero compreendendo duas ou mais regiões ou segmentos quimicamente distintos (referidos como "blocos"), preferivelmente ligados linearmente, isto é, um polímero compreendendo unidades diferenciadas quimicamente que se unem ponta com ponta com respeito à funcionalidade etilênica polimerizada, ao invés de maneira pendente ou enxertada. Numa incorporação preferida, os blocos diferem na quantidade ou tipo de comonômero incorporado nos mesmos, na densidade, na quantidade de cristalinidade, no tamanho de cristalito atribuível a um polímero de tal composição, no tipo ou grau de taticidade (isotático ou sindiotático), na regio-regularidade ou regio-irregularidade, na quantidade de ramificação, incluindo ramificação de cadeia longa ou

hiper-ramificação, na homogeneidade, ou em qualquer outra propriedade química ou física. Os copolímeros em bloco se caracterizam pela distribuições únicas tanto de índice de polidispersão (PDI ou M_w/M_n), de distribuição de comprimento de bloco e/ou como pela distribuição de número de blocos devido ao processo de manufatura único dos copolímeros. Mais especificamente, quando produzidos num processo contínuo, os polímeros possuem desejavelmente PDI de 1,7 a 2,9, preferivelmente de 1,8 a 2,5, mais preferivelmente de 1,8 a 2,2, e muitíssimo preferivelmente de 1,8 a 2,1. Quando produzidos num processo por 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 muitíssimo preferivelmente de 1,4 a 1,8.

Na descrição seguinte, todos os números aqui divulgados são valores aproximados, independentemente se for usado com o termo "cerca de" ou "aproximado" juntamente com o mesmo. Eles podem variar em 1 por cento, 2 por cento, 5 por cento, ou, algumas vezes, 10 a 20 por cento. Sempre que se divulgar um intervalo numérico com um limite inferior, R^L , e um limite superior, R^U , qualquer número que cair dentro do intervalo estará especificamente divulgado. Em particular, os números seguintes dentro do intervalo estão especificamente divulgados: $R=R^L+k*(R^U-R^L)$, sendo que k é uma variável variando de 1 por cento a 100 por cento com um incremento de 1 por cento, isto é, 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 intervalo numérico definido por dois números R tal como definido acima também está especificamente divulgado.

35 Interpolímeros de etileno/ α -olefina

Os interpolímeros de etileno/ α -olefina usados em incorporações da invenção (também referidos como

"interpolímeros inventivos" ou "polímeros inventivos") compreendem etileno e um ou mais comonômeros α -olefínicos copolimerizáveis em formas polimerizadas, caracterizados por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (interpolímero em blocos), preferivelmente um copolímero em multiblocos. Os interpolímeros de etileno/ α -olefina se caracterizam por um ou mais dos aspectos descritos a seguir.

10 Num aspecto, os interpolímeros de etileno/ α -olefina usados em incorporações da invenção têm uma M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5 e pelo menos um ponto de fusão, T_m , em grau Celsius ($^{\circ}\text{C}$), e uma densidade, d , em grama/centímetro cúbico (g/cm^3), sendo que os valores numéricos das variáveis correspondem à relação:

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

A Figura 1 ilustra tal relação de ponto de fusão/densidade. Diferentemente dos copolímeros aleatórios tradicionais de etileno/ α -olefina cujos pontos de fusão diminuem com a diminuição das densidades, os interpolímeros inventivos (representados por losangos) exibem pontos de fusão substancialmente independentes da densidade, particularmente quando a densidade está entre cerca de $0,89 \text{ g}/\text{cm}^3$ e cerca de $0,95 \text{ g}/\text{cm}^3$. Por exemplo, o ponto de fusão de tais polímeros está na faixa de cerca de 110°C a cerca de 130°C quando a densidade varia de cerca de $0,875 \text{ g}/\text{cm}^3$ a cerca de $0,945 \text{ g}/\text{cm}^3$. Em algumas incorporações, 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 cerca de $0,875 \text{ g}/\text{cm}^3$ a cerca de $0,945 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Noutro aspecto, os interpolímeros de etileno/ α -olefina compreendem, em forma polimerizada, etileno e uma ou mais α -olefinas e se caracterizam por um ΔT , em grau Celsius, definido como a temperatura do pico mais alto de

calorimetria diferencial de varredura ("DSC") menos a temperatura do pico mais alto de fracionamento por análise de cristalização ("CRYSTAF") e um calor de fusão em J/g, ΔH , e ΔT e ΔH satisfazem as seguintes relações:

5 $\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81$, e preferivelmente
 $\Delta T \geq -0,1299(\Delta H) + 64,38$, e mais preferivelmente
 $\Delta T \geq -0,1299(\Delta H) + 65,95$, para ΔH até 130 J/g. Além disso, ΔT é maior ou igual a 48°C para ΔH maior que 130 J/g. Determina-se o pico CRYSTAF usando pelo menos 5 por

10 cento do polímero cumulativo (isto é, o pico deve representar pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo), e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF será de 30°C, e ΔH é o valor numérico do calor de fusão em J/g. Mais preferivelmente, o pico CRYSTAF máximo contém pelo menos 10 por cento do polímero cumulativo. A

15 Figura 2 mostra dados plotados para polímeros inventivos bem como para exemplos comparativos. Calculam-se as áreas de pico integradas e as temperaturas de pico por programa de desenho computadorizado fornecido pelo fabricante do

20 instrumento. A linha diagonal mostrada para os polímeros comparativos de etileno/octeno aleatórios corresponde à equação $\Delta T = -0,1299(\Delta H) + 62,81$.

Já noutro aspecto, os interpolímeros de etileno/ α -olefina

25 têm uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando fracionamento por eluição com elevação de temperatura ("TREF"), caracterizados pelo fato de a dita fração ter um conteúdo molar de comonômero maior, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais

30 preferivelmente pelo menos 10 por cento maior, que aquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o interpolímero de etileno aleatório comparável contém os mesmos comonômeros, e tem um índice de fusão, densidade,

35 e conteúdo molar de comonômero (baseado no polímero inteiro) dentro dos limites de 10 por cento daqueles do interpolímero em blocos. Preferivelmente, a M_w/M_n do

interpolímero comparável também está dentro dos limites de 10 por cento daquela do interpolímero em blocos e/ou o interpolímero comparável tem um conteúdo de comonômero dentro dos limites de 10 por cento em peso daquele do
5 interpolímero em blocos.

Noutro aspecto ainda, os interpolímeros de etileno/ α -olefina se caracterizam por uma recuperação elástica, R_e , em porcentagem a 300 por cento de deformação e 1 ciclo medida numa película moldada por compressão, e tem uma
10 densidade, d , em grama/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de R_e e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ α -olefina é substancialmente livre de fase reticulada:
 $R_e > 1481 - 1629(d)$; preferivelmente $R_e \geq 1481 - 1629(d)$; e mais preferivelmente
15 $R_e \geq 1501 - 1629(d)$; e ainda mais preferivelmente $R_e \geq 1511 - 1629(d)$.

A Figura 3 mostra o efeito da densidade sobre a recuperação elástica para películas não orientadas confeccionadas com determinados interpolímeros inventivos
20 e com copolímeros aleatórios tradicionais. Para a mesma densidade, os interpolímeros inventivos têm recuperações elásticas substancialmente maiores.

Em algumas incorporações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm um limite de resistência à tração acima de 10
25 MPa, preferivelmente um limite de resistência à tração ≥ 11 MPa, mais preferivelmente um limite de resistência à tração ≥ 13 MPa e uma elongação na ruptura de pelo menos 600 por cento, mais preferivelmente de pelo menos 700 por cento, muito preferivelmente de 800 por cento, e
30 muitíssimo preferivelmente de pelo menos 900 por cento numa taxa de separação de êmbolo de 11 cm/minuto.

Em outras incorporações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm (1) uma razão de módulo de armazenamento, $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$, de 1 a 50, preferivelmente de 1 a 20,
35 mais preferivelmente de 1 a 10; e/ou (2) deformação por compressão a 70°C menor que 80 por cento, preferivelmente menor que 70 por cento, especialmente menor que 60 por

cento, menor que 50 por cento, ou menor que 40 por cento, decrescendo até uma deformação por compressão de 0 por cento.

Em outras incorporações ainda, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm uma deformação por compressão a 70°C menor que 80 por cento, menor que 70 por cento, especialmente menor que 60 por cento, ou menor que 50 por cento. Preferivelmente, a deformação por compressão a 70°C menor que 40 por cento, menor que 30 por cento, especialmente menor que 20 por cento, e pode ir decrescendo até cerca de 0 por cento.

Em algumas incorporações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm um calor de fusão menor que 85 J/g e/ou uma resistência ao bloqueio de pelota menor ou igual a 4800 Pa (100 libras/pé²), preferivelmente menor ou igual a 2400 Pa (50 libras/pé²), especialmente menor ou igual a 240 Pa (5 libras/pé²), e tão baixa quanto 0 Pa (0 libra/pé²).

Em outras incorporações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina compreendem, em forma polimerizada, pelo menos 50 por cento molar de etileno e têm uma deformação por compressão menor que 80 por cento, preferivelmente menor que 70 por cento ou menor que 60 por cento, muitíssimo preferivelmente menor que 40 a 50 por cento e diminuindo até próximo de zero por cento.

Em algumas incorporações, os copolímeros em multiblocos possuem um PDI correspondendo a uma distribuição de Schultz-Flory em vez de uma distribuição de Poisson. Os copolímeros se caracterizam ainda por ter tanto uma distribuição de blocos polidispersa como uma distribuição polidispersa de tamanhos de bloco e por possuir uma distribuição muitíssimo provável de comprimentos de blocos. Os copolímeros em multiblocos preferidos são aqueles contendo 4 ou mais blocos ou segmentos incluindo blocos terminais. Mais preferivelmente, os copolímeros incluem pelo menos 5, 10 ou 20 blocos ou segmentos incluindo blocos terminais.

O conteúdo de comonômero pode ser medido usando qualquer técnica apropriada, preferindo-se técnicas baseadas em espectroscopia de ressonância magnética nuclear ("NMR"). Além disso, para polímeros ou misturas de polímeros tendo

5 curvas de TREF relativamente amplas, desejavelmente primeiramente fraciona-se o polímero usando TREF em frações tendo cada, uma faixa de temperatura eluída de 10°C ou menos. Isto é, cada fração eluída tem uma janela de temperatura de coleta de 10°C ou menos. Usando esta

10 técnica, os ditos interpolímeros em blocos têm pelo menos uma tal fração tendo conteúdo molar de comonômero maior que uma fração correspondente do interpolímero comparável.

Noutro aspecto, o polímero inventivo é um interpolímero

15 olefínico, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis, em forma polimerizada, caracterizado por múltiplos blocos (isto é, pelo menos dois blocos) ou segmentos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo em propriedades

20 químicas e físicas (interpolímero em blocos), muitíssimo preferivelmente um copolímero em multiblocos, o dito interpolímero em blocos tendo um pico (mas não exatamente uma fração molecular) que elui entre 40°C e 130°C (mas sem frações individuais isoladas e/ou coletadas), o dito

25 pico caracterizado por ter um conteúdo de comonômero estimado por espectroscopia na região de infravermelho quando expandido, usando um cálculo de largura completa/meia área máxima (FWHM), tem um conteúdo molar médio de comonômero maior, preferivelmente pelo menos 5

30 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior, que aquele de um pico de interpolímero de etileno aleatório comparável na mesma temperatura de eluição e, expandido usando um cálculo de largura completa/meia área máxima (FWHM), sendo que o dito

35 interpolímero de etileno aleatório comparável tem os mesmos comonômeros e tem um índice de fusão, densidade, e conteúdo molar de comonômero (baseado no polímero

inteiro) dentro dos limites de 10 por cento daqueles do interpolímero em bloco e/ou o interpolímero comparável tem um conteúdo total de comonômero dentro dos limites de 10 por cento em peso daquele do interpolímero em blocos.

5 O cálculo de largura completa/meia área máxima (FWHM) baseia-se na razão de área de resposta de metila para metileno [CH_3/CH_2] do detector infravermelho de ATREF, sendo que o pico mais alto (máximo) é identificado a partir da linha-base, e depois se determina a área FWHM.

10 Para uma distribuição medida usando um pico de ATREF, define-se a área FWHM 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 de ATREF, dividindo a altura de pico por dois, e depois desenhando uma linha horizontal à linha de base, que intercepta as porções esquerda e direita da

15 curva de ATREF. Traça-se uma curva de calibração para conteúdo de comonômero usando copolímeros de etileno/ α -olefina aleatórios, plotando conteúdo de comonômero de NMR contra razão de área FWHM do pico de TREF. Para este

20 método de infravermelho, a curva de calibração é gerada para o mesmo tipo de comonômero de interesse. O conteúdo de comonômero de pico de TREF do polímero inventivo pode ser determinado com referência a esta curva de calibração usando sua razão de área metila:metileno de FWHM

25 [CH_3/CH_2] do pico de TREF.

O conteúdo de comonômero pode ser medido usando qualquer técnica apropriada, preferindo-se técnicas baseadas em espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR). Usando esta técnica, os ditos interpolímeros em blocos

30 têm conteúdo molar de comonômero maior que o de um interpolímero comparável correspondente.

Preferivelmente, para interpolímeros de etileno e 1-octeno, o interpolímero em blocos tem um conteúdo de comonômero da fração de TREF eluindo entre 40 e 130°C

35 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 máxima da fração de TREF que estiver sendo comparada, medida em °C.

A Figura 4 mostra graficamente uma incorporação dos interpolímeros em blocos de etileno e 1-octeno onde um gráfico do conteúdo de comonômero contra temperatura de eluição de TREF para vários interpolímeros de etileno/1-octeno comparáveis (copolímeros aleatórios) são ajustados numa linha representando $(-0,2013)T + 20,07$ (linha contínua). A linha para a equação $(-0,2013)T + 21,07$ é representada por uma linha pontilhada. Representam-se também os conteúdos de comonômero para frações de vários interpolímeros em blocos de etileno/1-octeno da invenção (copolímeros em multiblocos). Todas as frações de interpolímero em blocos têm conteúdo de 1-octeno significativamente maior que qualquer linha em temperaturas de eluição equivalentes. Este resultado é característico do interpolímero inventivo e acredita-se ser devido à presença de blocos diferenciados dentro das cadeias poliméricas tendo natureza tanto cristalina como amorfa.

A Figura 5 mostra graficamente a curva de TREF e conteúdos de comonômero de frações poliméricas para o Exemplo 5 e o Exemplo comparativo F, discutidos abaixo. O pico eluindo de 40 a 130°C, preferivelmente de 60°C a 95°C para ambos os polímeros é dividido em três partes, cada parte eluindo numa faixa de temperatura de menos que 10°C. Representam-se por triângulos os dados reais para o Exemplo 5. O técnico treinado pode entender que uma curva de calibração apropriada pode ser construída para interpolímeros contendo comonômeros diferentes e uma linha usada como uma comparação ajustada para os valores de TREF obtidos dos interpolímeros comparativos dos mesmos monômeros, preferivelmente copolímeros aleatórios preparados usando uma composição de catalisador metalocênico ou outra composição de catalisador homogêneo. Os interpolímeros inventivos se caracterizam por um conteúdo molar de comonômero maior que o valor

determinado da curva de calibração na mesma temperatura de eluição de TREF, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior.

- 5 Além dos aspectos e propriedades descritos aqui acima, os polímeros inventivos podem ser caracterizados por uma ou mais características adicionais. Num aspecto, o polímero inventivo é um interpolímero olefínico, compreendendo preferivelmente etileno e um ou mais comonômeros
- 10 copolimerizáveis em forma polimerizada, caracterizado por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (interpolímero em blocos), muitíssimo preferivelmente um copolímero em multiblocos, o dito
- 15 interpolímero em blocos tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionada usando incrementos de TREF, a dita fração caracterizada por ter um conteúdo molar de comonômero maior, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo
- 20 menos 10, 15, 20 ou 25 por cento maior, que aquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável compreende os mesmos comonômeros, preferivelmente ele é dos mesmos
- 25 comonômeros, e tem um índice de fusão, densidade, e conteúdo molar de comonômero (baseado no polímero inteiro) dentro dos limites de 10 por cento daqueles do interpolímero em blocos. Preferivelmente, a M_w/M_n do interpolímero comparável também está dentro dos limites
- 30 de daquela do interpolímero em blocos e/ou o interpolímero comparável tem um conteúdo total de comonômero dentro dos limites de 10 por cento em peso daquele do interpolímero em blocos.
- Preferivelmente, os interpolímeros acima são
- 35 interpolímeros de etileno e pelo menos uma α -olefina, especialmente aqueles interpolímeros tendo uma densidade do polímero inteiro de cerca de 0,855 a cerca de 0,935

g/cm³, e mais especialmente para polímeros tendo mais que 1 por cento molar de comonômero, o interpolímero em blocos tem um conteúdo de comonômero da fração de TREF eluindo entre 40 e 130°C maior ou igual à quantidade
5 (-0,1356)T + 13,89, mais preferivelmente maior ou igual à quantidade (-0,1356)T + 14,93, e muitíssimo preferivelmente maior ou igual à quantidade (-0,2013)T + 21,07, onde T é o valor numérico da temperatura máxima de eluição de ATREF da fração de TREF que estiver sendo
10 comparada, medida em °C.

Preferivelmente, para os interpolímeros de etileno e pelo menos uma α -olefina acima, especialmente aqueles interpolímeros tendo uma densidade de polímero total de cerca de 0,855 a 0,935 g/cm³, e mais especialmente para
15 polímeros tendo mais que 1 por cento molar de comonômero, o interpolímero em blocos tem um conteúdo de comonômero da fração de 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
20 o valor numérico da temperatura máxima de eluição da fração de TREF que estiver sendo comparada, medida em °C. Noutro aspecto ainda, o polímero inventivo é um interpolímero olefínico, compreendendo preferivelmente etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na
25 forma polimerizada, caracterizado por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (interpolímero em blocos), muitíssimo preferivelmente um copolímero em multiblocos, o dito
30 interpolímero em blocos tendo um fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionado usando incrementos de TREF, caracterizada pelo fato de toda a fração ter um conteúdo de pelo menos cerca de 6 por cento molar, ter um ponto de fusão maior que cerca de 100°C.
35 Para aquelas frações tendo um conteúdo de comonômero de cerca de 3 por cento molar a cerca de 6 por cento molar, toda a fração tem um ponto de fusão por DSC de cerca de

110°C ou maior. Mais preferivelmente, as ditas frações poliméricas, tendo pelo menos 1 por cento molar de comonômero, têm um ponto de fusão por DSC que corresponde à equação: $T_m \geq (-5,5926)$ (porcentagem molar de comonômero na fração) + 135,90.

Já noutro aspecto, o polímero inventivo é um interpolímero olefínico, compreendendo, preferivelmente, etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizado por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (interpolímero em blocos), muitíssimo preferivelmente um copolímero em multiblocos, o dito interpolímero em blocos tendo um fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionada usando incrementos de TREF, caracterizada pelo fato de toda a fração ter uma temperatura de eluição por ATREF maior ou igual a cerca de 76°C, ter uma entalpia de fusão (calor de fusão) medida por DSC, correspondendo à equação:

calor de fusão (J/g) $\leq (3,1718)$ (temperatura de eluição por ATREF em °C) - 136,58.

Os interpolímeros em blocos inventivos têm uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionada usando incrementos de TREF, caracterizados pelo fato de toda a fração ter uma temperatura de eluição por ATREF maior ou igual a cerca de 76°C, ter uma entalpia de fusão (calor de fusão) medida por DSC, correspondendo à equação:

calor de fusão (J/g) $\leq (1,1312)$ (temperatura de eluição por ATREF, em °C) - 22,97.

Medida de composição de comonômero de pico de ATREF por detector de infravermelho

A composição de comonômero do pico de TREF pode ser medida usando um detector de infravermelho IR4 obtenível de Polymer Char, Valência, Espanha (<http://www.polymerchar.com/>).

O "modo composição" do detector é equipado com um sensor

de mensuração (CH_2) e sensor de composição (CH_3) que se fixam em filtros de infravermelho de banda estreita na região de $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ de mensuração detecta os carbonos de metileno (CH_2) do polímero (que se refere diretamente à concentração do polímero em solução) enquanto que o sensor de composição detecta os grupos metila (CH_3) do polímero. A razão matemática do sinal de composição (CH_3) dividido pelo sinal de mensuração (CH_2) é sensível ao conteúdo de comonômero do polímero medido em solução e sua resposta é calibrada com padrões conhecidos de copolímero de etileno/alfa-olefina.

O detector quando usado com um instrumento de ATREF provê tanto uma resposta de sinal de concentração (CH_2) como uma resposta de sinal de composição (CH_3) do polímero eluído durante o processo de TREF. Pode ser criada uma calibração específica de polímero medindo a razão de área do CH_3 para CH_2 para polímeros com conteúdo conhecido de comonômero (preferivelmente medido por NMR). O conteúdo de comonômero de um pico de ATREF de um polímero pode ser estimado aplicando uma calibração de referência da razão das áreas para as respostas individuais de CH_3 e CH_2 (isto é, razão de área CH_3/CH_2 contra conteúdo de comonômero).

A área dos picos pode ser calculada usando cálculo de largura total/metade máxima (FWHM) após aplicar as linhas de base apropriadas para integrar as respostas de sinais individuais do cromatograma de TREF. O cálculo de largura total/metade máxima baseia-se na razão de área de resposta de metil para metileno [CH_3/CH_2] do detector infravermelho de ATREF, sendo que se identifica o pico mais alto (máximo) a partir da linha de base, e depois se determina a área de FWHM. Para uma distribuição medida usando um pico de ATREF, a área de 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 de ATREF, dividindo a altura de pico por dois, e depois traçando uma linha horizontal à linha de base, que intercepta as

porções esquerda e direita da curva de ATREF.

A aplicação de espectroscopia na região do infravermelho para medir o conteúdo de comonômero de polímeros neste método ATREF/infravermelho é, em princípio, semelhante àquele de sistemas GPC/FTIR descritos 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 ethylene-1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR)", *Polymer* (2002), 43, 59-170, ambas as quais aqui se incorporam em sua totalidade.

Em outras incorporações, o interpolímero de etileno/alfa-olefina inventivo se caracteriza por um índice médio de blocos, ABI, que é 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 blocos, ABI, é a média ponderal do índice de blocos ("BI") para cada uma das frações poliméricas obtidas em TREF preparativo de 20°C e 110°C, com um incremento de 5°C:

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

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

Para cada fração polimérica, define-se BI por uma das duas equações seguintes (ambas dão o mesmo valor de BI):

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

onde T_x é a temperatura de eluição de ATREF preparativo para a i -ésima fração (preferivelmente expressa em Kelvin), P_x é a fração molar de etileno para a i -ésima

fração, que pode ser medida por NMR ou IR tal como acima descrito. P_{AB} é a fração molar de etileno de todo o interpolímero de etileno/ α -olefina (antes do fracionamento), que também pode ser medida por NMR ou IR. T_A e P_A são, respectivamente, a temperatura de eluição ATREF e a fração molar de etileno para "segmentos duros" puros (que se referem aos segmentos cristalinos do interpolímero). Como uma aproximação de primeira ordem, os valores T_A e P_A se ajustam àqueles para homopolímero de polietileno de alta densidade, se os valores reais para os "segmentos duros" não estiverem disponíveis. Para os cálculos aqui executados, T_A é 372K, 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 calculada da equação seguinte:

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

onde α e β são duas constantes que podem ser determinadas por calibração usando um número de copolímeros de copolímeros de etileno aleatórios conhecidos. Deve-se notar que α e β podem variar de instrumento para instrumento. Além disso, seria necessário criar sua própria curva de calibração com a composição polimérica de interesse e também numa faixa de peso molecular semelhante à das frações. Há um pequeno efeito de peso molecular. Se a curva de calibração for obtida de faixas de peso molecular semelhantes, tal efeito seria essencialmente desprezível. Em algumas incorporações, os copolímeros de etileno aleatórios satisfazem à seguinte relação:

$$\ln P = -273,83/T_{ATREF} + 0,639$$

T_{X0} é a temperatura ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma fração molar de etileno P_X . T_{X0} pode ser calculada de $\ln P_X = \alpha/T_{X0} + \beta$. Por outro lado, P_{X0} é a fração molar de etileno para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma temperatura ATREF de T_X , que pode ser calculada de $\ln P_{X0} = \alpha/T_X + \beta$. Uma vez obtido o índice de bloco (BI) para cada fração de

TREF preparativo, pode ser calculado o índice de bloco médio ponderal, ABI, para todo o polímero. Em algumas incorporações, ABI é maior que zero mas menor que cerca de 0,3 ou de cerca de 0,1 a cerca de 0,3. Em outras
5 incorporações, ABI é maior que 0,3 e até cerca de 1,0. Preferivelmente, ABI deve estar na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 0,7, de cerca de 0,5 a cerca de 0,7, ou de cerca de 0,6 a cerca de 0,9. Em algumas incorporações, ABI está na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 0,9, de
10 cerca de 0,3 a cerca de 0,8, ou de cerca de 0,3 a cerca de 0,7, de 0,3 a cerca de 0,6, de cerca de 0,3 a cerca de 0,5, ou de cerca de 0,3 a cerca de 0,4. Noutras incorporações, ABI está na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 1,0, de cerca de 0,5 a cerca de 1,0, ou de cerca de
15 0,6 a cerca de 1,0, de cerca de 0,7 a cerca de 1,0, de cerca de 0,8 a cerca de 1,0, ou de cerca de 0,9 a cerca de 1,0.

Outra característica do interpolímero de etileno/ α -olefina inventivo é que o interpolímero de etileno/ α -olefina inventivo compreende pelo menos uma fração
20 polimérica que pode ser obtida por TREF preparativo, sendo que a fração de um índice de blocos maior que cerca de 0,1 e até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3. Em algumas
25 incorporações, a fração polimérica tem um índice de blocos maior que cerca de 0,6 e até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,7 e até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,8 e até cerca de 1,0, ou maior que cerca de 0,9 e até cerca de 1,0. Em outras incorporações, a fração
30 polimérica tem um índice de blocos maior que cerca de 0,1 e até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,2 e até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,3 e até cerca de 1,0, ou maior que cerca de 0,4 e até cerca de 1,0. Em outras incorporações ainda, a fração polimérica tem um índice de
35 blocos maior que cerca de 0,1 e até cerca de 0,5, maior que cerca de 0,2 e até cerca de 0,5, maior que cerca de 0,2 e até cerca de 0,5, maior que cerca de 0,3 e até

cerca de 0,5, ou maior que cerca de 0,4 e até cerca de 0,5. Já em outras incorporações, a fração polimérica tem um índice de blocos maior que cerca de 0,2 e até cerca de 0,9, maior que cerca de 0,3 e até cerca de 0,8, maior que
5 cerca de 0,4 e até cerca de 0,7, ou maior que cerca de 0,5 e até cerca de 0,6.

Para copolímeros de etileno/ α -olefina, os polímeros inventivos possuem preferivelmente (1) um PDI de pelo menos 1,3, mais preferivelmente de pelo menos 1,5, de
10 pelo menos 1,7, ou de pelo menos 2,0, e muitíssimo preferivelmente de pelo menos 2,6, até um valor máximo de 5,0, mais preferivelmente até um valor máximo de 3,5, e especialmente até um valor máximo de 2,7; (2) um calor de fusão de 80 J/g; (3) um conteúdo de etileno de pelo menos
15 50 por cento em peso; (4) uma temperatura de transição vítrea, T_g , de menos que -25°C , mais preferivelmente de menos que -30°C , e/ou (5) uma e somente uma T_m .

Adicionalmente, os polímeros inventivos podem ter, sozinhos ou em combinação com quaisquer outras
20 propriedades aqui divulgadas, um módulo de armazenamento, G' , tal que $\log(G')$ seja maior ou igual a 400 kPa, preferivelmente maior ou igual a 1,0 MPa, numa temperatura de 100°C . Além disso, os polímeros inventivos possuem um módulo de armazenamento horizontal como uma
25 função de temperatura na faixa de 0 a 100°C (ilustrado na Figura 6) que é característico de copolímeros em blocos, e portanto desconhecido para um copolímero olefínico, especialmente um copolímero de etileno e uma ou mais α -olefinas alifáticas de C_{3-8} . (O termo "relativamente
30 horizontal" significa neste contexto que $\log G'$ (em Pascal) diminui menos que uma ordem de grandeza entre 50 e 100°C , preferivelmente entre 0 e 100°C).

Os interpolímeros inventivos ainda podem se caracterizar por uma profundidade de penetração por análise
35 termodinâmica de 1 mm numa temperatura de pelo menos 90°C bem como um módulo de flexão de 20 MPa (3 kpsi) a 90 MPa (13 kpsi). Alternativamente, os interpolímeros inventivos

podem ter uma profundidade de penetração por análise termodinâmica de 1 mm numa temperatura de pelo menos 104°C bem como um módulo de flexão de 20 MPa (3 kpsi). Eles podem se caracterizar como tendo uma resistência à abrasão (ou perda de volume) de menos que 90 mm³. A

5 Figura 7 mostra a TMA (1 mm) contra módulo de flexão para os polímeros inventivos, comparado com a de outros polímeros conhecidos. Os polímeros inventivos têm um balanço de flexibilidade/resistência térmica

10 significativamente melhor que o de 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 1000 g/10 minutos, mais preferivelmente de 0,01 a 500 g/10 minutos, e

15 especialmente de 0,01 a 100 g/10 minutos. Em determinadas incorporações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm um índice de fusão, I_2 , de 0,01 a 10 g/10 minutos, de 0,5 a 50 g/10 minutos, de 1 a 30 g/10 minutos, de 1 a 6 g/10 minutos ou de 0,3 a 10 g/10 minutos. Em determinadas

20 incorporações, o índice de fusão para os polímeros de etileno/ α -olefina é de 1 g/10 minutos, 3 g/10 minutos ou 5 g/10 minutos.

Os polímeros podem ter pesos moleculares, M_w , de 1.000 g/mol a 5.000.000 g/mol, preferivelmente de 1000 g/mol a

25 1.000.000 g/mol, mais preferivelmente de 10.000 g/mol a 500.000 g/mol, e especialmente de 10.000 g/mol a 300.000 g/mol. A densidade dos polímeros inventivos pode ser de 0,80 a 0,99 g/cm³ e preferivelmente para polímeros contendo etileno de 0,85 g/cm³ a 0,97 g/cm³. Em

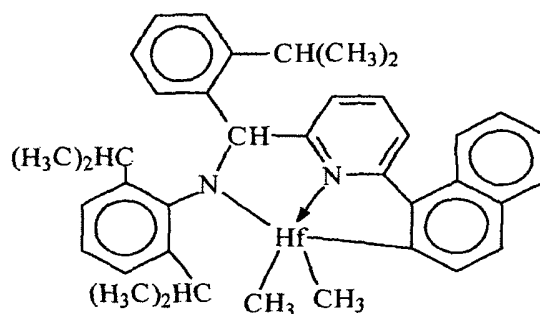
30 determinadas incorporações, a densidade dos polímeros de etileno/ α -olefina varia de 0,860 a 0,925 g/cm³ ou de 0,867 a 0,910 g/cm³.

O processo de preparação dos polímeros foi divulgado nos seguintes pedidos de patente: pedido provisório de

35 patente U.S. n° 60/553.906, depositado em 17 de março de 2004; pedido provisório de patente U.S. n° 60/662.937, depositado em 17 de março de 2005; pedido provisório de

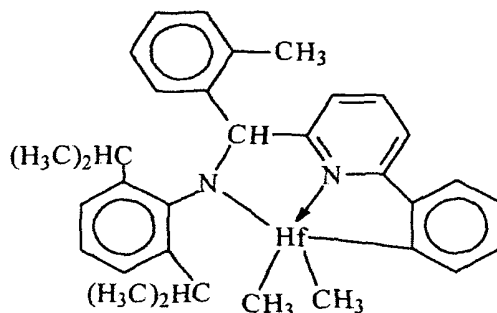
patente U.S. n° 60/662.939, depositado em 17 de março de 2005; pedido n° PCT/US2005/008916, depositado em 17 de março de 2005; pedido N° PCT/US2005/008915, depositado em 17 de março de 2005; e pedido N° PCT/US2005/008917, depositado em 17 de março de 2005, todos os quais aqui se incorporam em sua totalidade. Por exemplo, um tal método compreende contatar etileno e opcionalmente um ou mais monômeros polimerizáveis por adição outros que não etileno em condições de polimerização por adição com uma composição catalítica compreendendo a mistura ou produto de reação de combinar: (A) um primeiro catalisador de polimerização olefínica tendo um elevado índice de incorporação de comonômero, (B) um segundo catalisador de polimerização olefínica tendo um índice de incorporação de comonômero menor que 90 por cento, preferivelmente menor que 50 por cento, muitíssimo preferivelmente menor que 5 por cento do índice de incorporação de comonômero do catalisador (A), e (C) um agente de permuta de cadeia. O agente de permuta de cadeia e os catalisadores representativos estão a seguir.

O catalisador (A1) é dimetil [N-(2,6-di(1-metil-etil)fenil)amido)(2-isopropil-fenil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, USNN 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.

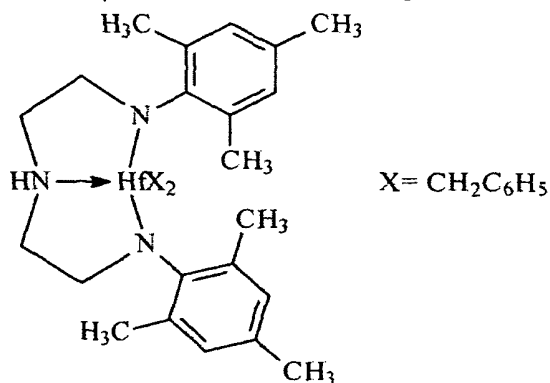


O Catalisador (A2) é dimetil [N-(2,6-di(1-metil-etil)fenil)amido)(2-metil-fenil)(1,2-fenileno-(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, USNN

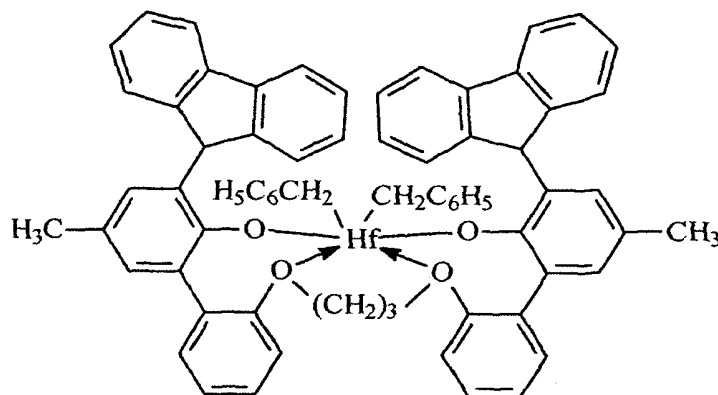
10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.



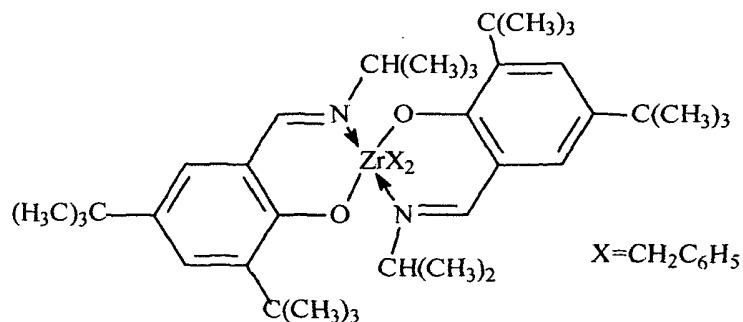
O catalisador (A3) é dibenzil bis[N,N''-(2,4,6-tri(metilfenil)amido)etilenodiamina]háfnio



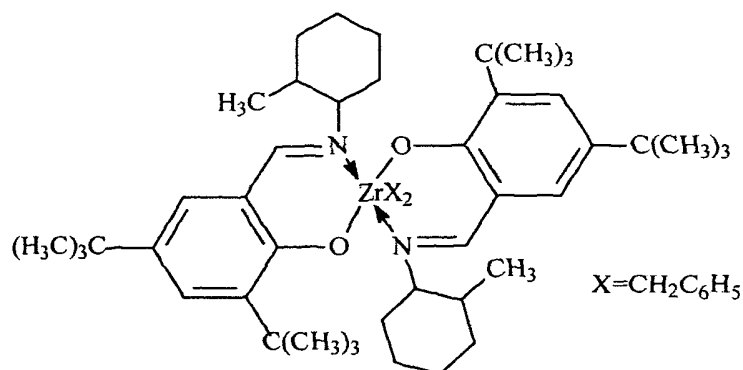
- 5 O catalisador (A4) é dibenzil bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metilfenil)-2-fenoxi-metil)ciclo-hexano-1,2-diil)zircônio(IV), preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2004/0010103.



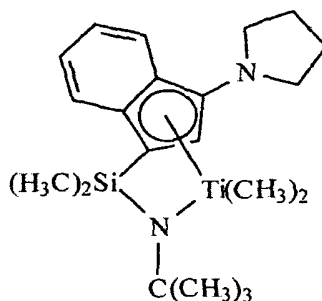
- O catalisador (B1) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-terciobutil-fenileno) (1-(N-(1-metil-etil)imino)metil) (2-oxoil) zircônio



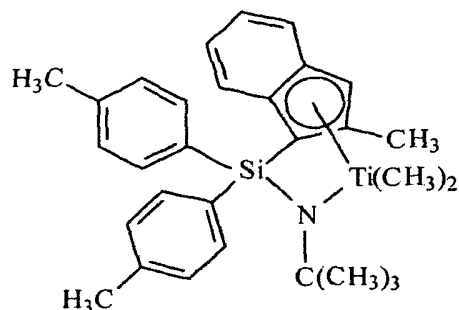
O catalisador (B2) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-terciobutil-fenileno) (1-(N-(2-metil-ciclo-hexil) imino) metil) (2-oxoil) zircônio



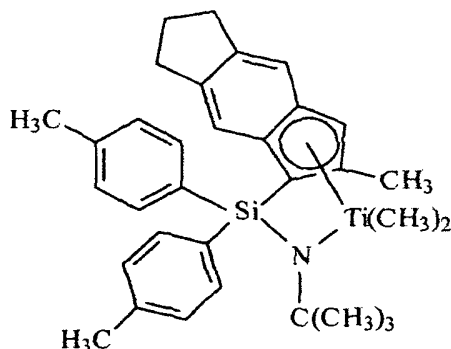
O catalisador (C1) é dimetil (terciobutilamido)dimetil (3-5 N-pirrolil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il) silano titânio preparado substancialmente de acordo com as técnicas de USP 6.268.444:



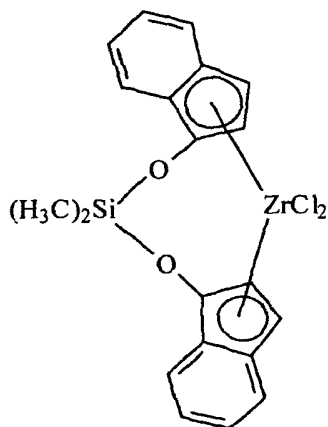
O catalisador (C2) é dimetil (terciobutilamido)di(4-metil-fenil) (2-metil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il) silano titânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2003/004286:



O catalisador (C3) é dimetil (terciobutilamido)di(4-metil-fenil) (2-metil-1,2,3,3a,8a-η-s-indacen-1-il)silano titânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2003/004286:



5 O catalisador (D1) é dicloreto de bis(dimetil-di-siloxano)(inden-1-il)zircônio obtenível de Sigma-Aldrich:



Agentes de permuta de cadeia

Os agentes de permuta de cadeia empregados incluem dietil zinco, di(terciobutil) zinco, di(n-hexil) zinco, trietil alumínio, trioctil alumínio, trietil gálio, bis(dimetil(terciobutil)siloxano) isobutil alumínio, bis(di(trimetil-silil)amida) isobutil alumínio,

di(piridina-2-metóxido) n-octil alumínio, bis(n-octadecil)isobutil alumínio, bis(di(n-pentil)amida) isobutil alumínio, bis(2,6-diterciobutil fenóxido) n-octil alumínio, di(etil(1-naftil)amida n-octil alumínio,

5 bis(terciobutil-dimetil-silóxido)etil alumínio, di(bis(trimetil-silil)amida)etil alumínio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-aza-ciclo-heptanamida) etil alumínio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-aza-ciclo-heptanamida) n-octil

10 alumínio, bis(dimetil(terciobutil)silóxido) n-octil alumínio, (2,6-difenil-fenóxido) etil zinco, e terciobutóxido etil zinco.

Preferivelmente, o processo anterior assume a forma de um processo contínuo em solução para formar copolímeros em blocos, especialmente copolímeros em multiblocos,

15 preferivelmente copolímeros em multiblocos lineares de dois ou mais monômeros, mais especialmente etileno e uma olefina de C_{3-20} , ou ciclo-olefina, e muitíssimo especialmente etileno e uma α -olefina de C_{4-20} , usando múltiplos catalisadores que sejam incapazes de

20 interconversão. Isto é, os catalisadores são quimicamente distintos. Em condições de polimerização contínua em solução, o processo é idealmente apropriado para polimerização de misturas de monômeros em altas conversões de monômeros. Nestas condições de

25 polimerização, a permuta entre o agente de permuta de cadeia e o catalisador torna-se vantajosa se comparada ao crescimento de cadeia, e copolímeros em multiblocos, especialmente se formam copolímeros em multiblocos lineares em alta eficiência.

30 Os interpolímeros inventivos podem ser diferenciados dos copolímeros aleatórios convencionais, de misturas físicas de polímeros, e de copolímeros em blocos preparados via técnicas de adição seqüencial de monômeros, catalisadores fluxionários, polimerização viva catiônica ou aniônica.

35 Em particular, comparados com um copolímero aleatório dos mesmos monômeros e conteúdo de monômero em cristalinidade ou módulo equivalente, os interpolímeros inventivos têm

resistência térmica melhor (maior), medida pelo ponto de fusão, maior temperatura de penetração TMA, maior limite de resistência à tração em alta temperatura, e/ou maior módulo de armazenamento de torção em alta temperatura determinado por análise dinâmico-mecânica. Comparados a um copolímero aleatório contendo os mesmos monômeros e o mesmo conteúdo de monômeros, os interpolímeros inventivos têm menor deformação por compressão, particularmente em temperaturas elevadas, menor relaxação de tensão, maior resistência à fluência, maior resistência à ruptura, maior resistência à aderência, arranjo mais rápido devido à maior temperatura de cristalização (solidificação), maior recuperação (particularmente em temperaturas elevadas), melhor resistência à abrasão, maior força de retração, melhor aceitação de óleo e carga.

Os interpolímeros inventivos também exibem uma relação única de distribuição de ramificação e cristalização. Isto é, os interpolímeros inventivos têm uma diferença relativamente grande entre a temperatura máxima de pico medida usando CRYSTAF e DSC como uma função do calor de fusão, especialmente quando comparados com os copolímeros aleatórios contendo os mesmos comonômeros e o mesmo nível de monômero ou misturas físicas de polímeros, tal como uma mistura de um polímero de alta densidade e um copolímero de densidade menor, em densidade global equivalente. Acredita-se que esta característica única dos interpolímeros inventivos é devida à distribuição única dos comonômeros em blocos dentro da cadeia principal polimérica. Em particular, os interpolímeros inventivos podem compreender blocos alternados de diferentes conteúdos monoméricos (incluindo blocos de homopolímeros). Os interpolímeros inventivos também podem compreender uma distribuição em número e/ou tamanho de bloco de blocos poliméricos de diferentes densidades ou conteúdos de comonômeros, que é uma distribuição do tipo Schultz-Flory. Além disso, os interpolímeros inventivos também têm um ponto de fusão máximo único e perfil de

temperatura de cristalização que é substancialmente independente de densidade, módulo e morfologia de polímero. Numa incorporação preferida, a ordem microcristalina dos polímeros demonstra esferulitas e lamelas características que são distinguíveis de copolímeros aleatórios ou em blocos, mesmo em valores de PDI que sejam menores que 1,7, ou mesmo menores que 1,5 até menores que 1,3.

Além disso, os interpolímeros inventivos podem ser preparados suando técnicas para influenciar o grau ou o nível de formação de bloco. Isto é a quantidade de comonômero e comprimento de cada bloco ou segmento de polímero que podem ser alterados controlando a razão e o tipo de catalisadores e agente de permuta de cadeia bem como a temperatura da polimerização, e outras variáveis de polimerização. Um benefício surpreendente deste fenômeno é a descoberta de que quando se aumenta o grau de formação de bloco melhoram as propriedades ópticas, de resistência à ruptura e propriedades de recuperação em alta temperatura do polímero resultante. Em particular, a névoa diminui enquanto que a claridade, a resistência à ruptura e as propriedades de recuperação em temperatura elevada aumentam quando o aumenta o número médio de blocos no polímero. Selecionando os agentes de permuta e combinações de catalisadores tendo a capacidade de transferência de cadeia desejada (altas taxas de permuta com baixos níveis de terminação de cadeia) eliminam-se efetivamente outras formas de terminação de polímero. Conseqüentemente, se observa pequena, talvez nenhuma, eliminação de hidreto β na polimerização de misturas de comonômeros de etileno/ α -olefina de acordo com incorporações da invenção, e os blocos cristalinos resultantes são muito, ou de modo substancial completamente lineares, possuindo nenhuma ou pequena ramificação de cadeia.

Polímeros com extremidades de cadeia muito cristalinas podem ser seletivamente preparados de acordo com

incorporações da invenção. Em aplicações de elastômero, reduzindo a quantidade relativa de polímero que termina com um bloco amorfo diminui o efeito diluitivo intermolecular nas regiões cristalinas. Este resultado

5 pode ser obtido escolhendo agentes de permuta de cadeia e catalisadores tendo uma resposta apropriada para hidrogênio ou outros agentes terminadores de cadeia. Especificamente, se o catalisador que produz polímero muito cristalino for mais suscetível à terminação de

10 cadeia (tal como por uso de hidrogênio) que o catalisador responsável por 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 muito cristalinos

15 preferencialmente povoarão as porções terminais do polímero. Não são apenas cristalinos os grupos terminais resultantes, mas em resposta à terminação, o sítio de catalisador formador de polímero muito cristalino está uma vez mais disponível para reinício de formação de

20 polímero. Portanto, o polímero formado inicialmente é outro segmento polimérico muito cristalino. Conseqüentemente, ambas as extremidades do copolímero em multiblocos resultante são preferencialmente muito cristalinas.

25 Os interpolímeros de etileno/ α -olefina usados nas incorporações da invenção são, preferivelmente, interpolímeros de etileno com pelo menos uma α -olefina de C_3 - C_{20} . São especialmente preferidos os copolímeros de etileno e uma α -olefina de C_3 - C_{20} . Os interpolímeros podem

30 compreender ainda diolefina de C_4 - C_{18} e/ou alquênil benzeno. Os comonômeros insaturados apropriados úteis para polimerizar com etileno incluem, por exemplo, monômeros etilenicamente insaturados, dienos conjugados ou não-conjugados, polienos, alquênil benzenos, etc.

35 Exemplos de tais comonômeros incluem α -olefinas de C_3 - C_{20} tais como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-

noneno, 1-deceno, e similares. São especialmente preferidos: 1-buteno e 1-octeno. Outros monômeros apropriados incluem estireno, estirenos substituídos com alquila ou halogênio, vinil-benzo-ciclobutano, 1,4-
5 hexadieno, 1,7-octadieno, e naftênicos (por exemplo, ciclopenteno, ciclo-hexeno e ciclo-octeno).

Embora os interpolímeros de etileno/ α -olefina sejam polímeros preferidos, também se podem usar outros polímeros de etileno/olefina. Tal como usado aqui,
10 "olefinas" referem-se a uma família de compostos baseados em hidrocarbonetos insaturados com pelo menos uma dupla ligação carbono-carbono. Dependendo da seleção de catalisadores, pode ser usada qualquer olefina em incorporações da invenção. Preferivelmente, olefinas
15 apropriadas são compostos alifáticos e aromáticos de C_3 - C_{20} contendo insaturação vinílica, assim como compostos cíclicos, tais como ciclobuteno, ciclopenteno, di-ciclopentadieno, e norborneno, incluindo mas não limitado a, norborneno substituído nas posições 5 e 6 com grupos
20 hidrocarbila ou ciclo-hidrocarbila de C_1 - C_{20} . Incluem-se também misturas de tais olefinas bem como misturas de tais olefinas com compostos diolefínicos de C_4 - C_{40} .

Exemplos de monômeros olefínicos incluem, mas não se limitam a, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno,
25 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-vinil-ciclo-hexeno, vinil-ciclo-hexano, norbornadieno, etilideno norborneno,
30 ciclopenteno, ciclo-hexeno, di-ciclopentadieno, ciclo-octeno, dienos de C_4 - C_{40} , incluindo mas não limitados a: 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, outras α -olefinas de C_4 - C_{40} , e similares. Em determinadas
35 incorporações, a α -olefina é propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno ou uma combinação dos mesmos. Embora qualquer hidrocarboneto contendo potencialmente um

grupo vinila possa ser usado em incorporações da invenção, questões práticas tais como disponibilidade de monômero, custo, e a capacidade para remover convenientemente monômero não reagido do polímero
5 resultante podem tornar-se mais problemáticas quando o peso molecular do monômero torna-se muito elevado.

Os processos de polimerização aqui descritos são bem apropriados para a produção de polímeros olefínicos compreendendo monômeros aromáticos de monovinilideno
10 incluindo estireno, metil estireno, p-metil estireno, terciobutil estireno, e similares. Em particular, os interpolímeros compreendendo etileno e estireno, podem ser preparados seguindo os ensinamentos daqui. Opcionalmente, podem ser preparados copolímeros
15 compreendendo etileno, estireno e uma α -olefina de C_3 - C_{20} , compreendendo opcionalmente um dieno de C_4 - C_{20} , tendo propriedades melhoradas.

Monômeros de dienos não-conjugados apropriados podem ser dienos de hidrocarbonetos de cadeia normal, de cadeia
20 ramificada ou de cadeia cíclica tendo de 6 a 15 átomos de carbono. Exemplos de dienos não-conjugados apropriados incluem mas não se limitam a, dienos acíclicos de cadeia normal tais como 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, dienos acíclicos de cadeia
25 ramificada, tais como 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno e isômeros misturados de di-hidromiriceno e di-hidro-ocineno, dienos alicíclicos de um só anel, tais como 1,3-ciclopentadieno, 1,4-ciclo-hexadieno, 1,5-ciclo-octadieno e 1,5-
30 ciclododecadieno, e dienos alicíclicos de multi-anéis fundidos e ligados por ponte, tais como tetraidroindeno, metil tetraidroindeno, di-ciclopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; alquenila, alquilideno cicloalquenila e ciclo-alquilideno norbornenos, tais como
35 5-metileno-2-norborneno (MNB); 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclo-hexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-

norborneno, e norbornadieno. Dos dienos usados tipicamente para preparar EPDMs, os dienos particularmente preferidos são 1,4-hexadieno (HD), 5-etilideno-2-norborneno (ENB), 5-vinilideno-2-norborneno (VNB), 5-metileno-2-norborneno (MNB), e di-ciclopentadieno (DCPD). Os dienos especialmente preferidos são 1,4-hexadieno (HD) e 5-etilideno-2-norborneno (ENB).

Uma classe desejável de polímeros que podem ser preparados de acordo com incorporações da invenção são interpolímeros elastoméricos de etileno, uma α -olefina de C_3 - C_{20} , especialmente propileno, e opcionalmente um ou mais monômeros de dieno. As α -olefinas preferidas para usar nesta incorporação 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 α -olefinas apropriadas incluem, mas não se limitam a, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno. Uma α -olefina particularmente preferida é propileno. Geralmente, refere-se na técnica aos polímeros baseados em propileno como polímeros EP ou EPDM. Os dienos apropriados para usar na preparação de tais polímeros, especialmente polímeros do tipo EPDM em multiblocos incluem dienos conjugados e não-conjugados de cadeia normal ou ramificada, dienos cíclicos ou policíclicos compreendendo de 4 a 20 átomos de carbono. Os dienos preferidos incluem 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, di-ciclopentadieno, ciclo-hexadieno, e 5-butilideno-2-norborneno. Um dieno particularmente preferido é 5-etilideno-2-norborneno.

Como os polímeros contendo dieno compreendem blocos ou segmentos alternados contendo quantidades maiores ou menores do dieno (incluindo nenhuma) e da α -olefina (incluindo nenhuma), a quantidade total de dieno e α -olefina pode ser reduzida sem perda de propriedades poliméricas subseqüentes. Isto é, como os monômeros de

dieno e α -olefina são preferencialmente incorporados num tipo de bloco do polímero em vez de uniformemente ou aleatoriamente por todo o polímero, eles podem ser mais eficientemente utilizados e, subseqüentemente, se pode
5 controlar melhor a densidade de reticulação do polímero. Tais elastômeros reticuláveis e os produtos curados têm propriedades vantajosas, incluindo maior limite de resistência à tração e melhor recuperação elástica.

Em algumas incorporações, os interpolímeros inventivos
10 preparados com dois catalisadores incorporando diferentes quantidades de comonômero têm uma razão ponderal de blocos assim formados de 95:5 a 5:95. Desejavelmente, os polímeros elastoméricos têm um conteúdo de etileno de 20 a 90 por cento, um conteúdo de dieno de 0,1 a 10 por
15 cento, e um conteúdo de α -olefina de 10 a 80 por cento, baseado no peso total do polímero. Preferivelmente ainda, os polímeros elastoméricos em multiblocos têm um conteúdo de etileno de 60 a 90 por cento, um conteúdo de dieno de 0,1 a 10 por cento, e um conteúdo de α -olefina de 10 a 40
20 por cento, baseado no peso total do polímero. Os polímeros preferidos são polímeros de alto peso molecular, tendo um peso molecular médio ponderal (M_w) 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 polidispersão menor que 3,5, mais preferivelmente menor que 3,0, e uma viscosidade Mooney (ML (1+4) 125°C) de 1 a 250. Mais preferivelmente, tais polímeros têm um conteúdo de etileno de 65 a 75 por cento, um conteúdo de dieno de
25 0 a 6 por cento, e um conteúdo de α -olefina de 20 a 35 por cento.
30

Os interpolímeros de etileno/ α -olefina podem ser funcionalizados incorporando pelo menos um grupo funcional em sua estrutura polimérica. Exemplos de grupos funcionais podem incluir, por exemplo, ácidos
35 carboxílicos mono e difuncionais etilenicamente insaturados, sais dos mesmos e ésteres dos mesmos. Tais grupos funcionais podem ser enxertados num interpolímero

de etileno/ α -olefina, ou podem ser copolimerizados com etileno e um comonômero adicional opcional para formar um interpolímero de etileno, o comonômero funcional e opcionalmente outros comonômeros. Meios para enxertar

5 grupos funcionais no polietileno estão descritos por exemplo nas patentes U.S. n°s 4.762.890, 4.927.888 e 4.950.541, as divulgações das quais aqui se incorporam por referência em sua totalidade. Um grupo funcional particularmente útil é o anidrido málico.

10 A quantidade do grupo funcional presente no interpolímero funcional pode variar. Tipicamente, o grupo funcional pode estar presente num interpolímero funcionalizado do tipo copolímero numa quantidade de pelo menos 1,0 por cento em peso, preferivelmente de pelo menos cerca de 5

15 por cento em peso, e mais preferivelmente de pelo menos cerca de 7 por cento em peso. Tipicamente, o grupo funcional estará presente num interpolímero funcionalizado do tipo copolímero numa quantidade menor que cerca de 40 por cento em peso, preferivelmente menor

20 que cerca de 30 por cento em peso, e mais preferivelmente menor que cerca de 25 por cento em peso.

Métodos de teste

Nos exemplos a seguir, empregam-se as seguintes técnicas analíticas:

25 Método GPC para amostras 1-4 e A-C

Usa-se um robô de manuseio automático de líquido equipado com um conjunto de agulhas aquecidas a 160°C para adicionar 1,2,4-triclorobenzeno suficiente estabilizado com 300 ppm de Ionol para cada amostra de polímero seco

30 para dar uma concentração final de 30 mg/mL. Coloca-se uma pequena haste de agitação de vidro em cada tubo e aquecem-se as amostras a 160°C por 2 horas num sacudidor orbital aquecido girando a 250 rpm. A solução polimérica concentrada é então diluída a 1 mg/mL usando o robô de

35 manuseio automático de líquido equipado com um conjunto de agulhas aquecidas a 160°C.

Usa-se um sistema de GPC Symyx Rapid para determinar os

dados de peso molecular para cada amostra. Usa-se um conjunto de bombas Gilson 350 em taxa de fluxo de 2,0 mL/min para bombear purga de hélio em 1,2-dicloro-benzeno estabilizado com 300 ppm de Ionol como a fase móvel
5 através de três colunas de 300 mm x 7,5 mm de P1 gel de 10 micrometros (μm) misto B colocadas em série e aquecidas a 160°C. Usa-se um detector de Polymer Labs ELS 1000 com o evaporador ajustado a 250°C, o nebulizador ajustado a 165°C, e a taxa de fluxo de nitrogênio
10 ajustada a 1,8 SLM numa pressão de 400-600 kPa (60-80 psi) de N₂. Aquecem-se as amostras poliméricas a 160°C e injeta-se cada amostra numa alça de 250 μL usando o robô de manuseio de líquido equipado com uma agulha aquecida. A análise serial das amostras poliméricas usando duas
15 alças ligadas e se usam injeções sobrepostas. Os dados de amostras são coletados e analisados usando o software Symyx EpochTM. Os picos são integrados manualmente e a informação de peso molecular relatada incorreta contra uma curva de calibração padrão de poliestireno.

20 Método CRYSTAF padrão

Determinam-se as distribuições de ramificação por fracionamento analítico de cristalização (CRYSTAF) usando uma unidade CRYSTAF 200 obtível comercialmente de PolymerChar, Valência, Espanha. As amostras são
25 dissolvidas em 1,2,4-triclorobenzeno a 160°C (0,66 mg/mL) por 1 hora e estabilizadas a 95°C por 45 minutos. As temperaturas de amostragem variam de 95 a 30°C numa taxa de resfriamento de 0,2°C/min. Usa-se um detector infravermelho para medir as concentrações de solução
30 polimérica. Mede-se a concentração solúvel cumulativa quando o polímero cristaliza enquanto a temperatura diminui. A derivada analítica do perfil cumulativo reflete a distribuição de ramificação de cadeia curta do polímero.

35 A área e a temperatura de pico CRYSTAF são identificadas pelo módulo de análise de pico incluído no software CRYSTAF (versão 2001.b, PolymerChar, Valência, Espanha).

A rotina de descobrimento de pico CRYSTAF identifica a temperatura de pico como um máximo na curva dW/dT e a área entre as inflexões positivas mais largas em qualquer um dos lados do pico identificado na curva derivada. Para
5 calcular a curva CRYSTAF, os parâmetros de processamento preferidos são com uma temperatura limite de 70°C e com parâmetros de suavização de curvas acima do limite de temperatura de 0,1 e abaixo do limite de temperatura de 0,3.

10 Método-padrão de DSC (excluindo amostras 1-4 e A-C)

Os resultados de calorimetria diferencial de varredura (DSC) são determinados usando um DSC TAI modelo Q1000 equipado com um acessório de resfriamento RSC e um coletor de amostras automático. Usa-se um fluxo de gás de
15 purga de nitrogênio de 50 mL/min. A amostra é prensada numa película fina e fundida na prensa a cerca de 175°C e depois resfriada em ar na temperatura ambiente (25°C). Depois se corta 3-10 mg de material num disco de 6 mm de diâmetro, pesado exatamente, colocado numa panela de
20 alumínio leve (ca 50 mg), e depois fechado cravado. O comportamento térmico da amostra é investigado com o perfil de temperatura seguinte. Aquece-se rapidamente a amostra a 180°C e mantém-se isotermicamente por 3 minutos a fim de remover qualquer histórico térmico anterior.
25 Depois, a amostra é resfriada a -40°C numa taxa de resfriamento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e mantida a -40°C por 3 minutos. A amostra é então aquecida a 150°C numa taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Registram-se as curvas de resfriamento e de segundo aquecimento.

30 Mede-se o pico de fusão de DSC como o máximo em taxa de fluxo térmico (W/g) com respeito à linha-base linear desenhada entre -30°C e o término de fusão. Mede-se o calor de fusão como a área sob a curva de fusão entre -30°C e o término de fusão usando uma linha-base linear.

35 Método GPC (excluindo amostras 1-4 e A-C)

O sistema cromatográfico de permeação em gel consiste ou do instrumento de Polymer Laboratories modelo PL-210 ou

do instrumento de Polymer Laboratories modelo PL-220. Os compartimentos de coluna e carrossel são operados a 140°C. Usam-se três colunas de 10 microns Mixed-B de Polymer Laboratories. O solvente é 1,2,4-triclorobenzeno.

5 Preparam-se as amostras numa concentração de 0,1 grama de polímero em 50 mililitros de solvente contendo 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Preparam-se as amostras agitando levemente por 2 horas a 160°C. O volume de injeção usado é de 100 microlitros e a taxa de fluxo é de

10 1,0 mL/minuto.

A calibração do conjunto de colunas de GPC foi executada com 21 padrões de poliestireno de distribuição de peso molecular estreita com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000, arrançados em 6 misturas "coquetéis" com

15 pelo menos uma dezena de separação entre pesos moleculares individuais. Os padrões são adquiridos de Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de poliestireno são preparados a 0,025 grama em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares maiores ou

20 iguais a 1.000.000, e 0,05 grama em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares menores que 1.000.000. Os padrões de poliestireno são dissolvidos a 80°C com agitação suave por 30 minutos. As misturas de padrões estreitos são usadas primeiro e em ordem decrescente a

25 partir do componente de peso molecular mais elevado para minimizar degradação. Os pesos moleculares de pico de padrão de poliestireno são convertidos em pesos moleculares de polietileno usando a seguinte equação

(descrita em Williams e Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)): $M_{\text{polietileno}} = 0,431(M_{\text{poliestireno}})$.

30 Executam-se os cálculos de peso molecular equivalente de polietileno usando o software Viscotek de TriSEC versão 3.0.

Deformação por compressão

35 Mede-se a deformação por compressão de acordo com ASTM D 395. Prepara-se a amostra empilhando discos redondos de 25,4 mm de diâmetro com espessuras de 3,2 mm, 2,0 mm, e

0,25 mm até se atingir uma espessura total de 12,7 mm. Os discos são cortados a partir de placas moldadas por compressão de 12,7 cm x 12,7 cm moldadas com uma prensa térmica nas seguintes condições: pressão zero por 3 min a 5 190°C, seguido por 86 MPa por 2 min a 190°C, seguido por resfriamento interno da prensa com água fria corrente a 86 MPa.

Densidade

Preparam-se amostras para medida de densidade de acordo com ASTM D 1928. As medidas são feitas dentro do 10 intervalo de 1 hora de prensagem de amostra usando ASTM D 792, método B.

Módulo de flexão/elasticidade/Módulo de armazenamento

As amostras são moldadas por compressão usando ASTM D 15 1928. O módulo de flexão e o módulo de elasticidade a 2 por cento são medidos de acordo com ASTM D-790. O módulo de armazenamento é medido de acordo com ASTM D 5026-01 ou técnica equivalente.

Propriedades ópticas

20 Películas de 0,4 mm de espessura são moldadas por compressão usando um prensa térmica (Carver Modelo #4095-4PR1001R). As pelotas são colocadas entre folhas de poli(tetrafluoroetileno), aquecidas a 190°C e 380 kPa (55 psi) por 3 minutos, seguido por 1,3 MPa por 3 minutos, e 25 depois 2,6 MPa por 3 minutos. A seguir, as películas são resfriadas na prensa, com água fria corrente a 1,3 MPa por 1 minuto. Usam-se as películas moldadas por compressão para medidas ópticas, comportamento relativo à tração, recuperação, e relaxação do esforço.

30 A claridade é medida usando um medidor de intensidade de névoa seca BYK Gardner especificado em ASTM D 1746.

O brilho a 45° é medido usando um medidor de brilho BYK Gardner micro brilho de 45° especificado em ASTM D-2457.

A névoa interna é medida usando um medidor de intensidade 35 de névoa seca BYK Gardner baseado em ASTM D 1003, procedimento A. Aplica-se óleo mineral na superfície da película para remover riscos superficiais.

Propriedades mecânicas - Tração, histerese, e ruptura

O comportamento de tensão-deformação em tensão uniaxial é medido usando amostras de micro-tração de ASTM D 1708. As amostras são esticadas com um Instron a $500\% \text{ min}^{-1}$ a 21°C. O módulo de resistência à tração e alongação na ruptura são informados a partir de uma média de 5 amostras.

A histerese de 100% e de 300% é determinada de carregamento cíclico para solicitações de 100% e 300% de acordo com ASTM D 1708 com um instrumento InstronTM. A amostra é carregada e descarregada a $267\% \text{ min}^{-1}$ por 3 ciclos a 21°C. Experimentos cíclicos a 300% e 80°C são executados usando uma câmara ambiental. No experimento de 80°C, permite-se que a amostra entre em equilíbrio térmico por 45 minutos na temperatura de teste antes de executar o teste. No experimento cíclico de 300% a 21°C, registra-se a tensão de retração em solicitação de 150% do primeiro ciclo descarregado usando a solicitação na qual a carga retornou à linha de base. A porcentagem de recuperação é definida como:

$$\% \text{ de recuperação} = \frac{\epsilon_f - \epsilon_s}{\epsilon_f} \times 100$$

onde ϵ_f é a solicitação considerada para carregamento cíclico e ϵ_s onde a carga retorna à linha-base durante o primeiro ciclo descarregado.

Mede-se a relaxação de esforço a 50% de solicitação e 37°C por 12 horas usando um instrumento InstronTM equipado com uma câmara ambiental. A geometria de bitola foi 76 mm x 25 mm x 0,4 mm. Após equilibrar a 37°C por 45 minutos na câmara ambiental, a amostra foi esticada em 50% de solicitação a $333\% \text{ min}^{-1}$. Registrou-se a tensão como uma função de tempo por 12 horas. A porcentagem de relaxação do esforço após 12 horas foi calculada usando a fórmula:

$$\% \text{ de relaxação do esforço} = \frac{L_0 - L_{12}}{L_0} \times 100$$

onde L_0 é a carga em 50% de sollicitação no instante 0 e L_{12} é a carga em sollicitação de 50% após 12 horas.

Os experimentos de ruptura por tração em entalhe foram executados em amostras tendo uma densidade de $0,88 \text{ g/cm}^3$ ou menor usando um instrumento InstronTM. A geometria
5 consiste de uma seção de calibre de 76 mm x 13 mm x 0,4 mm com um corte de calibre de 2 mm na amostra na metade do comprimento do corpo de prova. Estica-se a amostra a 508 mm min^{-1} a 21°C até ela romper. A energia de ruptura
10 é calculada como a área sob a curva de tensão-elongação até deformação em carga máxima. São relatados uma média de pelo menos 3 corpos de prova.

TMA

A análise termomecânica (temperatura de penetração) é executada em discos moldados por compressão de 30 mm de
15 diâmetro x 3,3 mm de espessura, formados a 180°C e pressão de moldagem de 10 MPa por 5 minutos e depois temperados em ar. O instrumento usado é de marca TMA 7 obtenível de Perkin-Elmer. No teste, aplica-se uma sonda
20 com ponta de raio 1,5 mm (P/N N519-0416) na superfície do disco-amostra com força de 1 N. A partir de 25°C , eleva-se a temperatura em $5^\circ\text{C}/\text{min}$. A distância de penetração de sonda é medida como uma função de temperatura. O experimento termina quando a sonda tiver penetrado 1 mm
25 na amostra.

DMA

A análise dinâmico-mecânica (DMA) é medida em discos moldados por compressão formados presa térmica a 180°C e
30 pressão de 10 MPa por 5 minutos e depois resfriados na prensa a $90^\circ\text{C}/\text{min}$. O teste é executado usando um reômetro de deformação controlada ARES (TA Instruments) equipado com acessório fixo de cantiléver duplo para teste de torção.

Uma placa de 1,5 mm é prensada e cortada numa barra de
35 dimensões 32x12 mm. A amostra é fixada em ambas as extremidades entre os acessórios fixos separados por 10 mm (ΔL de separação de grampos) e submetida a etapas de

temperaturas sucessivas de -100°C a 200°C (5°C por etapa). Em cada temperatura mede-se o módulo de torção G' numa frequência 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 a medida permaneça no regime linear.

Mantém-se uma força estática inicial de 10 g (modo de auto-tensão) para impedir afrouxamento quando ocorrer a expansão térmica. Como uma consequência o ΔL de separação de grampos aumenta com a temperatura, particularmente acima do ponto de fusão ou do ponto de amolecimento da amostra de polímero. O teste para na temperatura máxima ou quando a abertura entre os acessórios fixos atinge 65 mm .

15 Índice de fusão

Mede-se o índice de fusão, ou I_2 , de acordo com ASTM D 1238, condição $190^{\circ}\text{C}/2,16\text{ kg}$. Mede-se também o índice de fusão, ou I_{10} , de acordo com ASTM D 1238, condição $190^{\circ}\text{C}/10\text{ kg}$.

20 ATREF

A análise por fracionamento analítico por eluição com elevação de temperatura (ATREF) é executada de acordo com o método descrito em USP 4.798.081 e Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobloch, D. C.; Peat, I.R., "Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers", J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982), que aqui se incorporam por referência em sua totalidade. A composição a ser analisada é dissolvida em triclorobenzeno e permitida cristalizar numa coluna contendo um suporte inerte (carga de aço inoxidável) reduzindo lentamente a temperatura para 20°C numa taxa de resfriamento de $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A coluna é equipada com um detector de infravermelho. Gera-se então uma curva de cromatograma ATREF eluindo a amostra de polímero cristalizado da coluna aumentando lentamente a temperatura do solvente de eluição (triclorobenzeno) de 20 para 120°C numa taxa de $1,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Análise por NMR de ^{13}C

Preparam-se as amostras adicionando aproximadamente 3 g de uma mistura 50/50 de tetracloro-etano- d^2 /ortodiclorobenzeno para 0,4 g de amostra num tubo de NMR de 10 mm. As amostras são dissolvidas e homogeneizadas aquecendo o tubo e seus conteúdos a 150°C . os dados são coletados usando um espectrômetro JEOL EclipseTM de 400 MHz ou um espectrômetro Varian Unity PlusTM de 400 MHz, correspondendo a uma frequência de ressonância de ^{13}C de 100,5 MHz. Os dados são adquiridos usando 4000 transientes por arquivo de dados com um atraso de repetição de pulso de 6 segundos. Para atingir sinal-ruído mínimo para análise quantitativa, adicionam-se juntamente arquivos de dados múltiplos. A largura espectral é de 25.000 Hz com um tamanho de arquivo mínimo de pontos de dados de 32K. Analisam-se as amostras a 130°C numa sonda de banda ampla de 10 mm. Determina-se a incorporação de comonômero usando método de tríade de Randall (Randall, J. C., JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989)), que aqui se incorpora por referência em sua totalidade.

Fracionamento de polímero por TREF

Executa-se fracionamento TREF em larga escala dissolvendo 15-20 g de polímero em 2 litros de 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) agitando por 4 horas a 160°C . A solução polimérica é forçada por 100 kPa (15 psig) de nitrogênio sobre uma coluna de aço de 7,6 cm x 12 cm acondicionada com uma mistura 60:40 (v/v) de contas de vidro esféricas de qualidade técnica de 425-600 μm (obteníveis de Potters Industries, HC 30 Box 20, Brownwood, TX, 76801) e de aço inoxidável, projétil de arame cortado de diâmetro 0,7 mm (obtenível de Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY, 14120). A coluna é imersa numa camisa de óleo controlada termicamente, ajustada inicialmente a 160°C . A coluna é primeiro resfriada balisticamente a 125°C , depois lentamente resfriada até 20°C a $0,04^\circ\text{C}/\text{minuto}$ e mantida por uma hora. Introduce-se TCB

novo a cerca de 65 mL/min enquanto diminui-se a temperatura a 0,167°C/minuto.

Coletam-se porções de eluente de aproximadamente 2000 mL da coluna de TREF preparativa num coletor de fração aquecida de 16 estações. Concentra-se o polímero em cada fração usando um evaporador rotatório até restar cerca de 50 a 100 mL da solução polimérica. As soluções concentradas são permitidas descansar de um dia para outro antes de adicionar metanol em excesso, filtrar e enxaguar (aproximadamente 300-500 mL de metanol incluindo o enxágüe final). A etapa de filtração é executada numa estação de filtração assistida por vácuo de 3 posições usando papel de filtro revestido com poli(tetrafluoroetileno) de 5,0 μm (obtenível de Osmonics Inc., Cat# Z50WP04750). As frações filtradas são secas de um dia para outro num forno a vácuo a 60°C e pesadas numa balança analítica antes de teste adicional.

Resistência à fusão

Mede-se a resistência à fusão (MS) usando um reômetro capilar preparado com um diâmetro de 2,1 mm, matriz de 20:1 com um ângulo de entrada de aproximadamente 45 graus. Após equilibrar as amostras a 190°C por 10 minutos, movimenta-se o pistão numa velocidade de 2,54 cm/minuto. A temperatura de teste-padrão é de 190°C. A amostra é estirada uniaxialmente por um conjunto de pinças de aceleração situadas 100 mm abaixo da matriz com uma aceleração de 2,4 mm/s². A força de tração requerida é registrada como uma função da velocidade de estiramento dos cilindros de tração. A força de tração máxima alcançada durante o teste é definida como a resistência à tração. No caso de fusão de polímero exibindo ressonância de tração, a força de tração antes do início da ressonância de tração foi considerada como resistência à tração. A resistência à tração é registrada em centiNewton (cN).

Catalisadores

A expressão "de um dia para outro", se usada, refere-se a

um intervalo de tempo de aproximadamente 16-18 horas; a expressão "temperatura ambiente", refere-se a uma temperatura de 20-25°C; e a expressão "alcanos misturados" refere-se a uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos de C₆₋₉, obtida comercialmente sob a denominação comercial de ISOPAR E[®], de Exxon Mobil Chemical Company. Se no caso do nome de um composto aqui não estar de acordo com a representação estrutural do mesmo, a representação estrutural prevalecerá. A síntese de todos os complexos metálicos e a preparação de todos os experimentos de peneiramento foram executados numa atmosfera de nitrogênio seco usando técnicas de caixa seca. Todos os solventes usados foram de grau HLPC e foram secos antes de usá-los.

15 MMAO refere-se ao metilaluminoxano modificado, um metilaluminoxano modificado com triisobutil alumínio obtível comercialmente de Akzo-Noble Corporation. Executa-se a preparação do catalisador (B1) como se segue.

20 a) Preparação de (1-metil-etil)(2-hidroxi-3,5-di(terciobutil)fenil)metilimina
Adiciona-se aldeído 3,5-di(terciobutil)salicílico (3,00 g) a 10 mL de isopropilamina. Rapidamente, a solução se torna amarelo brilhante. Após agitação por 3 horas em temperatura ambiente, remove-se a vácuo os voláteis para produzir um sólido cristalino amarelo brilhante (rendimento de 97 por cento).

25 b) Preparação de dibenzil 1,2-bis-(3,5-di(terciobutil fenileno) (1-(N-(1-metil-etil)imino)metil)(2-oxoil) zircônio

30 Adiciona-se lentamente uma solução de (1-metil-etil)(2-hidroxi-3,5-di(terciobutil)fenil)imina (605 mg, 2,2 mmol) em 5 mL de tolueno numa solução de Zr(CH₂Ph)₄ (500 mg, 1,1 mmol) em 50 mL de tolueno. Agita-se a solução amarelo escuro resultante por 30 min. Remove-se o solvente sob pressão reduzida para se obter o produto desejado como um sólido marrom avermelhado.

35

Executa-se a preparação do catalisador (B2) como se segue.

a) Preparação de (1-(2-metil-ciclo-hexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(terciobutil)fenil)imina

5 Dissolve-se 2-metil-ciclo-hexilamina (8,44 mL, 64,0 mmol) em metanol (90 mL), e adiciona-se aldeído di(terciobutil) salicílico (10,00 g, 42,67 mmol). Agita-se a mistura reagente por três horas e depois se resfria a -25°C por 12 horas. O precipitado sólido amarelo resultante é

10 coletado por filtração e lavado com metanol frio (2 x 15 mL), e depois secado em pressão reduzida. O produto é 11,17 g de um sólido amarelo. A NMR de ^1H é consistente com o produto desejado como uma mistura de isômeros.

b) Preparação de dibenzil bis-(1-(2-metil-ciclo-hexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(terciobutil)fenil)imino) zircônio

15

Adiciona-se lentamente uma solução de (1-metil-ciclo-hexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(terciobutil)fenil)imina (7,63 g, 23,2 mmol) em 200 mL de tolueno numa solução de

20 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (5,28 g, 11,6 mmol) em 600 mL de tolueno. Agita-se a solução amarelo escuro resultante por 1 hora a 25°C . A solução é diluída ainda com 680 mL de tolueno para dar uma solução tendo uma concentração de 0,00783M.

Co-catalisador 1

25 Uma mistura de sais de metil-di(alquila de C_{14-18})amônio de borato de tetraquis(pentafluorofenila) (doravante borato de armeênio), preparada por reação de uma trialquilamina de cadeia longa (ARMEENTM M2HT, obtenível de Akzo-Nobel, Inc.), HCl e $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, substancialmente

30 como divulgado em USP 5.919.983, Ex. 2.

Co-catalisador 2

Uma mistura de sais de (alquila de C_{14-18})dimetil amônio de bis(tris(pentafluorofenil)-alumano)-2-undecilimidazolidina, preparada de acordo com USP 6.395.671, Ex.

35 16.

Agentes de permuta

Os agentes de permuta empregados incluem dietil zinco

(DEZ, SA1), diisobutil zinco (SA2), di(n-hexil)zinco (SA3), trietil alumínio (TEA, SA4), trioctil alumínio (SA5), trietil gálio (SA6), bis(dimetil(terciobutil)siloxano) isobutil alumínio (SA7), bis(di(trimetil silil)amida isobutil alumínio (SA8), di(piridina-2-metóxido)n-octil alumínio (SA9), bis(n-octadecil)isobutil alumínio (SA10), bis(di(n-pentil)amida)isobutil alumínio (SA11), bis(2,6-di(terciobutil)fenóxido)n-octil alumínio (SA12), di(etil(1-naftil)amida)n-octil alumínio (SA13), bis(terciobutil-dimetil-silóxido)etil alumínio (SA14), di(bis(trimetil-silil)amida)etil alumínio (SA15), bis(2,3,6,7-dibenzo-1-aza-ciclo-heptanamida)etil alumínio (SA16), bis(2,3,6,7-dibenzo-1-aza-ciclo-heptanamida)n-octil alumínio (SA17), bis(dimetil(terciobutil)silóxido)n-octil alumínio (SA18), (2,6-difenil-fenóxido)etil zinco (SA19), e (terciobutóxido)etil zinco (SA20).

Exemplos 1-4, comparativos A-C

Condições gerais de polimerização paralela de alta produtividade operacional

Executam-se polimerizações usando um reator de polimerização paralela de alta produtividade operacional (PPR) obtenível de Symyx Technologies, Inc. e operado substancialmente de acordo com as USP's 6.248.540, 6.030.917, 6.362.309, 6.306.658, e 6.316.663. Executam-se as copolimerizações de etileno a 130°C e 1,4 MPa (200 psi) com etileno quando for pedido usando 1,2 equivalentes de co-catalisador 1 baseado no catalisador total usado (1,1 equivalentes quando MMAO está presente).

Executa-se uma série de polimerizações num reator de pressão paralelo (PPR) contendo 48 células de reator individuais num arranjo de 6 x 8 que são preparadas com um tubo de vidro pesado. O volume de trabalho em cada reator é de 6000 µL. Controla-se a temperatura e a pressão de cada célula com agitação provida por pás de agitação. O monômero gasoso e o gás de têmpera são bombeados diretamente na unidade PPR e controlados por

válvulas automáticas. Os reagentes líquidos são adicionados roboticamente em cada célula de reator por seringas e o solvente de reservatório é uma mistura de alcanos. A ordem de adição é: solvente de alcanos
5 misturados (4 mL), etileno, comonômero de 1-octeno (1 mL), co-catalisador 1 ou mistura de co-catalisador 1/MMAO, agente de permuta, e catalisador ou mistura de catalisadores. Quando se usa uma mistura de co-catalisador 1 e MMAO ou uma mistura de dois
10 catalisadores, os reagentes são pré-misturados num pequeno fraco imediatamente antes da adição no reator. Quando se omite um reagente num experimento, a ordem acima de adição no mais é mantida. Executam-se as polimerizações por aproximadamente 1-2 minutos, até se
15 atingir os consumos de etileno predeterminados. Após temperar com CO, os reatores são resfriados e os tubos de vidro são descarregados. Os tubos são transferidos para uma unidade de centrifugação/secagem a vácuo, e secos por 12 horas a 60°C. Os tubos contendo polímero seco são
20 pesados e a diferença entre este peso e o peso tara dá peso líquido de polímero. Os resultados estão contidos na Tabela 1. Na Tabela 1 e em outros lugares deste pedido de patente, indicam-se os compostos comparativos por um asterisco (*).

25 Os Exemplos 1-4 mostram a síntese de copolímeros em blocos lineares pela presente invenção evidenciada pela formação de um copolímero essencialmente monomodal, de MWD muito estreita quando DEZ está presente e um produto de distribuição de peso molecular ampla, bimodal (uma
30 mistura de polímeros produzidos separadamente) na ausência de DEZ. Devido ao fato que o Catalisador (A1) é conhecido por incorporar mais octeno que o Catalisador (B1), os diferentes blocos ou segmentos dos copolímeros resultantes da invenção são distinguíveis baseado na
35 ramificação ou densidade.

Tabela 1

Ex.	Cat. (A1) (μmol)	Cat. (B1) (μmol)	Cocat. (μmol)	MMAO (μmol)	Ag. permuta (μmol)	Produ- to (g)	Mn	Mw/ Mn	Hexi- las ¹
A*	0,06	-	0,066	0,3	-	0,1363	300502	3,32	-
B*	-	0,1	0,110	0,5	-	0,1581	36957	1,22	2,5
C*	0,06	0,1	0,176	0,8	-	0,2038	45526	5,30 ²	5,5
1	0,06	0,1	0,192	-	DEZ (8,0)	0,1974	28715	1,19	4,8
2	0,06	0,1	0,192	-	DEZ (80,0)	0,1468	2161	1,12	14,4
3	0,06	0,1	0,192	-	TEA (8,0)	0,208	22675	1,71	4,6
4	0,06	0,1	0,192	-	TEA (80,0)	0,1879	3338	1,54	9,4

¹C₆ ou conteúdo de cadeia maior por 1000 carbonos.

²Distribuição de peso molecular bimodal.

5 Pode-se observar que os polímeros produzidos de acordo com a invenção têm uma polidispersão (M_w/M_n) relativamente estreita e conteúdo de copolímero em blocos maior (trímero, tetrâmero, ou maior) que os polímeros preparados na ausência do agente de permuta.

10 Dados caracterizadores adicionais para os polímeros da Tabela 1 são determinados por referência às figuras. Mais especificamente, os resultados de DSC e ATREF mostram o seguinte:

15 A curva de DSC para o polímero do Exemplo 1 mostra um ponto de fusão (T_m) de 115,7°C com um calor de fusão de 158,1 J/g. A curva de CRYSTAF correspondente mostra o pico máximo a 34,5°C com uma área de pico de 52,9 por cento. A diferença entre a T_m por DSC e a T_{CRYSTAF} é de 81,2°C.

20 A curva de DSC para o polímero do Exemplo 2 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 109,7°C com um calor de fusão de 214,0 J/g. A curva de CRYSTAF correspondente mostra o pico máximo a 46,2°C com uma área de pico de 57,0 por cento. A diferença entre a T_m por DSC e a T_{CRYSTAF} é de 63,5°C.

25 A curva de DSC para o polímero do Exemplo 3 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 120,7°C com um calor de fusão de 160,1 J/g. A curva de CRYSTAF correspondente

mostra o pico máximo a 66,1°C com uma área de pico de 71,8 por cento. A diferença entre a T_m por DSC e a $T_{CRYSTAF}$ é de 54,6°C.

5 A curva de DSC para o polímero do Exemplo 4 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 104,5°C com um calor de fusão de 170,7 J/g. A curva de CRYSTAF correspondente mostra o pico máximo a 30°C com uma área de pico de 18,2 por cento. A diferença entre a T_m por DSC e a $T_{CRYSTAF}$ é de 74,5°C.

10 A curva de DSC para o Comparativo A mostra um ponto de fusão (T_m) de 90,0°C com um calor de fusão de 86,7 J/g. A curva de CRYSTAF correspondente mostra o pico máximo a 48,5°C com uma área de pico de 29,4 por cento. Ambos estes valores são consistentes com uma resina de baixa
15 densidade. A diferença entre a T_m por DSC e a $T_{CRYSTAF}$ é de 41,8°C.

A curva de DSC para o Comparativo B mostra um ponto de fusão (T_m) de 129,8°C com um calor de fusão de 237,0 J/g. A curva de CRYSTAF correspondente mostra o pico máximo a
20 82,4°C com uma área de pico de 83,7 por cento. Ambos estes valores são consistentes com uma resina de alta densidade. A diferença entre a T_m por DSC e a $T_{CRYSTAF}$ é de 47,4°C.

A curva de DSC para o Comparativo C mostra um ponto de fusão (T_m) de 125,3°C com um calor de fusão de 143,0 J/g. A curva de CRYSTAF correspondente mostra o pico máximo a
25 81,8°C com uma área de pico de 34,7 por cento bem como um pico cristalino menor a 52,4°C. A separação entre os dois picos é consistente com a presença de um polímero muito
30 cristalino e um polímero pouco cristalino. A diferença entre a T_m por DSC e a $T_{CRYSTAF}$ é de 43,5°C.

Exemplos 5-9, Comparativos D-F, polimerização em solução contínua, Catalisador A1/B2 + DEZ

35 Executam-se polimerizações contínuas em solução num reator autoclave controlado por computador e equipado com um agitador interno. Solvente de alcanos misturados purificados (ISOPAR™ E obténivel de Exxon Mobil Chemical

Company), etileno a 1,22 kg/h, 1-octeno, e hidrogênio (onde usado) são fornecidos a um reator de 3,8 L equipado com uma camisa para controle de temperatura e um par termoelétrico interno. A carga de solvente para o reator
5 é medida por um controlador de fluxo de massa. Uma bomba de diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e a pressão para o reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral é usada para prover fluxos de jatos para as linhas de injeção de catalisador e co-
10 catalisador 1 e para o agitador de reator. Estes fluxos são medidos por fluxômetros de massa Micro-Motion e controlados por válvulas de controle ou pelo ajuste manual de válvulas de agulha. Combina-se o solvente restante com 1-octeno, etileno, e hidrogênio (onde usado)
15 e alimenta-se no reator. Usa-se um controlador de fluxo de massa para liberar hidrogênio para o reator quando necessário. Controla-se temperatura da solução monômero/solvente por uso de um trocador de calor antes de entrar no reator. Esta corrente entra pela parte
20 inferior do reator. Dosam-se as soluções de componente catalisador usando bombas e fluxômetros de massa e são combinadas com o solvente de jato de catalisador e introduzidas na parte inferior do reator. O reator opera cheio de líquido a 3,45 MPa (500 psig) com agitação
25 vigorosa. Remove-se o produto através de linhas de saída no topo do reator. Todas as linhas de saída do reator são percorridas por vapor e isoladas. Interrompe-se a polimerização pela adição de uma pequena quantidade de água na linha de saída juntamente com estabilizadores ou
30 outros aditivos e passando a mistura através de um misturador estático. O vapor de produto é então aquecido passando-o através de um trocador de calor antes da desvolatilização. O produto polimérico é recuperado por extrusão usando uma extrusora desvolatilizadora e
35 pelotizador resfriado com água. Os resultados e detalhes de processo estão contidos na Tabela 2. A Tabela 3 provê as propriedades poliméricas selecionadas.

Tabela 2. Detalhes de processo para a preparação de polímeros exemplares

Ex.	C ₈ H ₁₆ Solv. kg/h	H ₂ sccm ¹	T °C	Cat Al ² ppm	Fluxo Cat A1 kg/h	Cat B ³ ppm	Fluxo Cat B2 kg/h	Conc. DEZ%	Fluxo DEZ kg/h	Conc. cocat ppm	Fluxo cocat kg/h	[C ₂ H ₄]/[DEZ] ⁴	Taxa polim. kg/h	Conv. Sólidos %	Ef. ⁷
D*	1,63	12,7	29,90	120	142,2	--	--	0,19	0,32	820	0,17	536	1,81	88,8	95,2
E*	1,63	9,5	5,00	120	--	109	0,10	0,19	0,32	1743	0,40	485	1,47	89,9	126,8
F*	1,63	11,3	251,6	120	71,7	30,8	0,06	--	--	1743	0,11	--	1,55	88,5	257,7
5	1,63	11,3	--	120	71,7	30,8	0,13	0,17	0,43	1743	0,26	419	1,64	89,6	118,3
6	1,63	11,3	4,92	120	71,7	30,4	0,08	0,17	0,32	1743	0,18	570	1,65	89,3	172,7
7	1,63	11,3	21,70	120	71,7	30,8	0,06	0,17	0,25	1743	0,13	718	1,60	89,2	244,1
8	1,63	11,3	36,90	120	71,7	30,8	0,06	0,17	0,10	1743	0,12	1778	1,62	90,0	261,1
9	1,63	11,3	78,43	120	71,7	30,8	0,06	0,17	0,04	1743	0,12	4596	1,63	90,2	267,9
10	1,63	11,3	0,00	123	71,1	30,3	0,14	0,34	0,19	1743	0,08	415	1,67	90,31	131,1
11	1,63	11,3	0,00	120	71,1	30,3	0,17	0,80	0,15	1743	0,10	249	1,68	89,56	100,6
12	1,63	11,3	0,00	121	71,1	30,3	0,07	0,80	0,09	1743	0,07	396	1,70	90,02	137,0
13	1,63	11,3	0,00	122	71,1	30,3	0,06	0,80	0,05	1743	0,05	653	1,69	89,64	161,9
14	1,63	11,3	0,00	120	71,1	30,3	0,29	0,80	0,10	1743	0,10	395	1,41	89,42	114,1
15	2,45	11,3	0,00	120	71,1	30,3	0,17	0,80	0,14	1743	0,09	282	1,80	89,33	121,3
16	2,45	11,3	0,00	122	71,1	30,3	0,13	0,80	0,07	1743	0,07	485	1,78	90,11	159,7
17	2,45	11,3	0,00	121	71,1	30,3	0,14	0,80	0,08	1743	0,07	506	1,75	89,08	155,6
18	0,69	11,3	0,00	121	71,1	30,3	0,22	0,80	0,11	1743	0,10	331	1,25	89,93	90,2
19	0,32	11,3	0,00	122	71,1	30,3	0,22	0,80	0,09	1743	0,08	367	1,16	90,74	106,0

*Comparativo, não um exemplo da invenção.

¹ cm³ padrão/min² Dimetil³ piridin-2-diil(metano)háfio⁴ Dibenzil bis-(1-(2-metil-ciclo-hexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(terciobutil)fenil)imino)zircônio⁵ Razão molar em reator⁶ Taxa de produção de polímero⁷ Porcentagem de conversão de etileno em reator⁷ Eficiência, kg de polímero/g de M onde g de M= g de HF + g de Zr

Tabela 3. Propriedades de polímeros exemplares

Ex.	Densidade (g/cm ³)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n	Calor de fusão (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	T _m ⁻ T _{CRYSTAF} (°C)	Área de pico CRYSTAF (%)
D*	0,8627	1,5	10,0	6,5	110.000	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	13,58	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	42	60
6	0,8785	1,1	7,5	6,5	109.600	53.300	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	129.600	28.700	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

Tal como aconteceu com os exemplos anteriores, testam-se os polímeros resultantes por DSC e ATREF. Os resultados são como se segue:

5 A curva de DSC para o polímero do Exemplo 5 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de $119,6^\circ\text{C}$ com um calor de fusão de $60,0\text{ J/g}$. A curva de CRYSTAF correspondente mostra o pico máximo a $47,6^\circ\text{C}$ com uma área de pico de $59,5$ por cento. A diferença entre a T_m por DSC e a T_{CRYSTAF} é de $72,0^\circ\text{C}$.

10 A curva de DSC para o polímero do Exemplo 6 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de $115,2^\circ\text{C}$ com um calor de fusão de $60,4\text{ J/g}$. A curva de CRYSTAF correspondente mostra o pico máximo a $44,2^\circ\text{C}$ com uma área de pico de $62,7$ por cento. A diferença entre a T_m por DSC e a T_{CRYSTAF} é de $71,0^\circ\text{C}$.

15 A curva de DSC para o polímero do Exemplo 7 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de $121,3^\circ\text{C}$ com um calor de fusão de $69,1\text{ J/g}$. A curva de CRYSTAF correspondente mostra o pico máximo a $49,2^\circ\text{C}$ com uma área de pico de $29,4$ por cento. A diferença entre a T_m por DSC e a T_{CRYSTAF} é de $72,1^\circ\text{C}$.

20 A curva de DSC para o polímero do Exemplo 8 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de $123,5^\circ\text{C}$ com um calor de fusão de $67,9\text{ J/g}$. A curva de CRYSTAF correspondente mostra o pico máximo a $80,1^\circ\text{C}$ com uma área de pico de $12,7$ por cento. A diferença entre a T_m por DSC e a T_{CRYSTAF} é de $43,4^\circ\text{C}$.

25 A curva de DSC para o polímero do Exemplo 9 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de $124,6^\circ\text{C}$ com um calor de fusão de $73,5\text{ J/g}$. A curva de CRYSTAF correspondente mostra o pico máximo a $80,8^\circ\text{C}$ com uma área de pico de $16,0$ por cento. A diferença entre a T_m por DSC e a T_{CRYSTAF} é de $43,8^\circ\text{C}$.

30 A curva de DSC para o polímero do Exemplo 10 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de $115,6^\circ\text{C}$ com um calor de fusão de $60,7\text{ J/g}$. A curva de CRYSTAF correspondente mostra o pico máximo a $40,9^\circ\text{C}$ com uma área de pico de

65,0 por cento. A diferença entre a T_m por DSC e a $T_{CRYSTAF}$ é de $74,7^\circ\text{C}$.

5 A curva de DSC para o polímero do Exemplo 11 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de $113,6^\circ\text{C}$ com um calor de fusão de $70,4\text{ J/g}$. A curva de CRYSTAF correspondente mostra o pico máximo a $39,6^\circ\text{C}$ com uma área de pico de $25,2$ por cento. A diferença entre a T_m por DSC e a $T_{CRYSTAF}$ é de $74,1^\circ\text{C}$.

10 A curva de DSC para o polímero do Exemplo 12 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de $113,2^\circ\text{C}$ com um calor de fusão de $70,4\text{ J/g}$. A curva de CRYSTAF correspondente não mostra nenhum pico igual a ou acima de 30°C . ($T_{CRYSTAF}$ para propósitos de calculo adicional é, portanto, ajustado a 30°C). A diferença entre a T_m por DSC e a
15 $T_{CRYSTAF}$ é de $83,2^\circ\text{C}$.

A curva de DSC para o polímero do Exemplo 13 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de $114,4^\circ\text{C}$ com um calor de fusão de $49,4\text{ J/g}$. A curva de CRYSTAF correspondente mostra o pico máximo a $33,8^\circ\text{C}$ com uma área de pico de $7,7$
20 por cento. A diferença entre a T_m por DSC e a $T_{CRYSTAF}$ é de $84,4^\circ\text{C}$.

A curva de DSC para o polímero do Exemplo 14 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de $120,8^\circ\text{C}$ com um calor de fusão de $127,9\text{ J/g}$. A curva de CRYSTAF correspondente
25 mostra o pico máximo a $72,9^\circ\text{C}$ com uma área de pico de $92,2$ por cento. A diferença entre a T_m por DSC e a $T_{CRYSTAF}$ é de $47,9^\circ\text{C}$.

A curva de DSC para o polímero do Exemplo 15 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de $114,3^\circ\text{C}$ com um calor de fusão de $36,2\text{ J/g}$. A curva de CRYSTAF correspondente
30 mostra o pico máximo a $32,3^\circ\text{C}$ com uma área de pico de $9,8$ por cento. A diferença entre a T_m por DSC e a $T_{CRYSTAF}$ é de $82,0^\circ\text{C}$.

A curva de DSC para o polímero do Exemplo 16 mostra um
35 pico com um ponto de fusão (T_m) de $116,6^\circ\text{C}$ com um calor de fusão de $44,9\text{ J/g}$. A curva de CRYSTAF correspondente mostra o pico máximo a $48,0^\circ\text{C}$ com uma área de pico de

65,0 por cento. A diferença entre a T_m por DSC e a $T_{CRYSTAF}$ é de 68,6°C.

5 A curva de DSC para o polímero do Exemplo 17 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 116,0°C com um calor de fusão de 47,0 J/g. A curva de CRYSTAF correspondente mostra o pico máximo a 43,1°C com uma área de pico de 56,8 por cento. A diferença entre a T_m por DSC e a $T_{CRYSTAF}$ é de 72,9°C.

10 A curva de DSC para o polímero do Exemplo 18 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 120,5°C com um calor de fusão de 141,8 J/g. A curva de CRYSTAF correspondente mostra o pico máximo a 70,0°C com uma área de pico de 94,0 por cento. A diferença entre a T_m por DSC e a $T_{CRYSTAF}$ é de 50,5°C.

15 A curva de DSC para o polímero do Exemplo 19 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 124,8°C com um calor de fusão de 174,8 J/g. A curva de CRYSTAF correspondente mostra o pico máximo a 79,9°C com uma área de pico de 87,9 por cento. A diferença entre a T_m por DSC e a $T_{CRYSTAF}$ é de 45,0°C.

20 A curva de DSC para o polímero do Comparativo D mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 37,3°C com um calor de fusão de 31,6 J/g. A curva de CRYSTAF correspondente não mostra nenhum pico igual a ou acima de 30°C. Ambos destes valores são consistentes com uma resina de baixa densidade. A diferença entre a T_m por DSC e a $T_{CRYSTAF}$ é de 7,3°C.

25 A curva de DSC para o polímero do Comparativo E mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 124,0°C com um calor de fusão de 179,3 J/g. A curva de CRYSTAF correspondente mostra o pico máximo a 79,3°C com uma área de pico de 94,6 por cento. Ambos destes valores são consistentes com uma resina de alta densidade. A diferença entre a T_m por DSC e a $T_{CRYSTAF}$ é de 44,6°C.

35 A curva de DSC para o polímero do Comparativo F mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 124,8°C com um calor de fusão de 90,4 J/g. A curva de CRYSTAF correspondente

mostra o pico máximo a $77,6^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de 19,5 por cento. A separação entre os dois picos é consistente com a presença tanto de um polímero muito cristalino como a de um polímero pouco cristalino. A

5 diferença entre a T_m por DSC e a T_{CRYSTAF} é de $47,2^{\circ}\text{C}$.

Teste de propriedades físicas

Amostras de polímeros são avaliadas para propriedades físicas tais como propriedades de resistência em temperatura elevada, evidenciadas por teste de

10 temperatura de TMA, resistência à aderência de pelota, recuperação em alta temperatura, deformação por compressão em alta temperatura e razão de módulo de armazenamento, $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$. Incluem-se nos testes vários polímeros obteníveis comercialmente: Comparativo

15 G^* é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (AFFINITY®, obtenível de The Dow Chemical Company); Comparativo H^* é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear, elastomérico (AFFINITY® EG8100, obtenível de The Dow Chemical Company);

20 Comparativo I^* é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (AFFINITY® PL1840, obtenível de The Dow Chemical Company); Comparativo J^* é um copolímero e triblocos de estireno hidrogenado/butadieno/estireno (KRATON™ G1652, obtenível de KRATON Polymers);

25 Comparativo K^* é um vulcanizado termoplástico (TPV, uma mistura poliolefínica contendo um elastômero reticulado disperso na mesma). A Tabela 4 mostra os resultados.

Tabela 4. Propriedades mecânicas em alta temperatura

Ex.	TMA- penetração de 1 mm (°C)	Resistência a bloqueio de pelota kPa	G' (25°C) / G' (100°C)	Recuperação de deformação de 300% (80°C) (%)	Deformação por compressão (%)
D*	51	-	9	Falhou	-
E*	130	-	18	-	-
F*	70	6,8	9	Falhou	100
5	104	0	6	81	49
6	110	-	5	-	52
7	113	-	4	84	43
8	111	-	4	Falhou	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	4	82	47
18	125	-	10	-	-
19	133	-	9	-	-
G*	75	22,2	89	Falhou	100
H*	70	10,2	29	Falhou	100
I*	111	-	11	-	-
J*	107	-	5	Falhou	100
K*	152	-	3	-	40

Na Tabela 4, o Comparativo F (que é uma mistura física dos dois polímeros resultantes de polimerizações simultâneas usando catalisador A1 e B1) tem uma temperatura de penetração de 1 mm de cerca de 70°C, enquanto que os Exemplos 5-9 têm uma temperatura de penetração de 1 mm maior ou igual à cerca de 100°C. Além disso, todos os Exemplos 10-19 têm uma temperatura de penetração de 1 mm maior que 85°C, com a maioria tendo temperatura TMA de 1 mm maior que 90°C ou ainda maior que 100°C. Isto mostra que os novos polímeros têm melhor estabilidade dimensional em temperaturas mais elevadas comparados com uma mistura física. O Comparativo J (um SEBS comercial) tem uma boa temperatura de TMA de 1 mm de cerca de 107°C, mas ele tem deformação por compressão

inferior (alta temperatura de 70°C) de cerca de 100 por cento e ele também falhou na recuperação (amostra rompeu) durante uma recuperação de deformação de 300 por cento em alta temperatura (80°C). Conseqüentemente, os polímeros exemplificados têm uma combinação única de propriedades não disponíveis mesmo em alguns elastômeros termoplásticos de alto desempenho obtíveis comercialmente.

Semelhantemente, a Tabela 4 mostra uma baixa (boa) razão de módulo de armazenamento, $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$ de 6 ou menos para os polímeros inventivos, enquanto que uma mistura física (Comparativo F) tem uma razão de módulo de armazenamento de 9 e um copolímero de etileno/octeno aleatório (comparativo G) de densidade semelhante tem uma razão de módulo de armazenamento numa ordem de grandeza maior (89). É desejável que a razão de módulo de armazenamento de um polímero esteja tão próximo de 1 quanto possível. Tais polímeros não serão relativamente afetados pela temperatura, e artigos fabricados produzidos a partir de tais polímeros podem ser utilmente empregados por toda uma ampla faixa de temperatura. Esta característica de baixa razão de módulo de armazenamento e de independência da temperatura é particularmente útil em aplicações de elastômeros tais como em formulações de adesivo sensível à pressão.

Os dados da Tabela 4 mostram também que os polímeros da invenção possuem resistência à aderência de pelota melhorada. Em particular, o Exemplo 5 tem uma resistência à aderência de pelota de 0 MPa, significando que ele flui livremente nas condições testadas, comparado aos Comparativos F e G que mostra aderência considerável. A resistência à aderência é importante uma vez que um carregamento de massa de polímeros tendo grandes resistências à aderência pode resultar em aglomeração ou aderência de produto durante transporte ou armazenamento, resultando em propriedades de manuseio inferiores.

A deformação por compressão em alta temperatura (70°C) é

geralmente boa para os polímeros inventivos, significando geralmente menos que cerca de 80 por cento, preferivelmente menos que cerca de 70 por cento e especialmente menos que cerca de 60 por cento. Em 5 compensação, os Comparativos F, G, H e J todos têm uma deformação por compressão a 70°C de 100 por cento (o valor máximo possível, não indicando nenhuma recuperação). Boa deformação por compressão em alta 10 temperatura (baixos valores numéricos) é especialmente necessária em aplicações tais como gaxetas, perfis de janelas, gaxetas circulares, e similares.

Tabela 5. Propriedades mecânicas em temperatura ambiente

Ex.	Módulo de elasticidade (MPa)	Módulo de tração (MPa)	Limite de resistência à tração (MPa) ¹	Elongação até ruptura (%)	Limite de resistência à tração (MPa) ¹	Elongação até ruptura (%)	Abrasão de perda de volume (mm ³)	Resistência por ruptura em tração em entalhe (mJ)	Recuperação de deformação a 100% a 21°C (%)	Recuperação de deformação a 100% a 21°C (%)	Tensão reativa em deformação de 150% (kPa)	Deformação por compressão a 21°C (%)	Relaxação de tensão Em deformação de 50% ²
D*	12	5	-	-	10	1074	-	-	91	83	760	-	-
E*	895	589	-	-	31	1029	-	-	-	-	-	-	-
F*	57	46	-	-	12	824	93	339	78	65	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	-

¹Testado em 51 cm/minuto; ²Medido a 38°C por 12 horas

A Tabela 5 mostra resultados de propriedades mecânicas dos novos polímeros bem como de vários polímeros comparativos em temperatura ambiente. Pode-se observar que os polímeros inventivos têm resistência à abrasão muito boa quando testados de acordo com ISO 4649, mostrando geralmente uma perda de volume menor que cerca de 90 mm³, preferivelmente menor que cerca de 80 mm³, e especialmente menor que cerca de 50 mm³. Neste teste, números maiores indicam perda de volume maior e conseqüentemente menor resistência à abrasão.

A resistência à ruptura medida por resistência à ruptura por tração em entalhe dos polímeros inventivos é, geralmente de 1000 mJ ou maior, tal como mostrado na Tabela 5. A resistência à tração para os polímeros inventivos pode ser tão elevada quanto 3000 mJ, ou ainda, tão elevada quanto 5000 mJ. A resistência à ruptura dos polímeros comparativos geralmente não ultrapassa 750 mJ.

A Tabela 5 mostra também que os polímeros da invenção têm melhor tensão de retração em deformação de 150% (demonstrado por valores maiores de tensão de retração) que algumas das amostras comparativas. Os Exemplos comparativos F, G e H têm valores de tensão de retração em 150% de deformação de 400 kPa ou menos, enquanto que os polímeros inventivos têm valores de tensão de retração em 150% de deformação de 500 kPa (Exemplo 11) até tão elevados quanto 1100 kPa (Exemplo 17). Polímeros tendo valores de tensão de retração em 150% de deformação maiores seriam muito úteis em aplicações elásticas, tais como panos e fibras elásticas, especialmente panos não tecidos. Outras aplicações incluem aplicações em fraldas, higiene, e cós de trajés médicos, tais como alças e faixas elásticas.

A Tabela 5 também mostra que relaxação de tensão (em deformação de 50 por cento) também melhora (menos) para os polímeros inventivos quando comparados a, por exemplo, Comparativo G. Relaxação de tensão menor significa que o polímero retém melhor sua força em aplicações tais como

fraldas e outras roupas onde se deseja retenção de propriedades elásticas por longos períodos de tempo em temperaturas corporais.

Testes ópticos

5 Tabela 6. Propriedades ópticas de polímeros

Exemplo	Névoa interna (%)	Clareza (%)	Brilho a 45° (%)
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

As propriedades ópticas informadas na Tabela 6 baseiam-se em películas moldadas por compressão substancialmente carecendo de orientação. As propriedades ópticas dos polímeros podem variar em amplas faixas, devido à
 10 variação em tamanho de cristalito, resultante de variação na quantidade de agente de permuta de cadeia empregado na polimerização.

Extrações de copolímeros em multiblocos

Realizam-se estudos de extração dos polímeros dos
 15 Exemplos 5, 7 e Comparativo E. Nos experimentos, pesa-se a amostra de polímero num dedal de extração de frita de vidro e encaixado num extrator tipo Kumagawa. Purga-se com nitrogênio o extrator com amostra, e carrega-se um balão de fundo redondo de 500 mL com 350 mL de éter
 20 dietílico. Depois se encaixa o balão no extrator. Aquece-

se o éter com agitação. Anota-se o tempo quando o éter começa a condensar no dedal, e a extração prossegue em nitrogênio por 24 horas. Neste momento, interrompe-se o aquecimento e permite-se que a solução esfrie. Evapora-se a vácuo e em temperatura ambiente o éter no balão, e os sólidos resultantes são purgados secos com nitrogênio. Transfere-se qualquer resíduo para uma garrafa pesada usando lavagens sucessivas de hexano. As lavagens de hexano combinadas são então evaporadas com outra purga de nitrogênio, e seca-se a vácuo o resíduo de um dia para outro a 40°C. Qualquer éter remanescente no extrator é purgado seco com nitrogênio.

Carrega-se um segundo balão de fundo redondo limpo com 350 mL de hexano e depois conectado ao extrator. Aquece-se a refluxo o hexano com agitação e mantém-se em refluxo por 24 horas após se notar condensação do hexano no dedal. Interrompe-se então o aquecimento e resfria-se o balão. Qualquer hexano restante no extrator é transferido de volta para o balão. Remove-se a vácuo e em temperatura ambiente o hexano, e qualquer resíduo restante no balão é transferido para uma garrafa pesada usando lavagens sucessivas de hexano. Evapora-se o hexano no balão por purga de nitrogênio, e seca-se a vácuo o resíduo de um dia para outro a 40°C.

O restante de amostra de polímero no dedal após as extrações é transferido do dedal para a garrafa pesada e seca-se a vácuo de um dia para outro a 40°C. A Tabela 7 contém os resultados.

Tabela 7

Amostra	Peso (g)	Éter solúvel (g)	Éter solúvel (%)	% molar ¹ de C ₈	Hexano solúvel (g)	Hexano solúvel (%)	% molar ¹ de C ₈	% molar ¹ de C ₈ residual
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

¹Determinada por NMR de ¹³C

Exemplos adicionais de polímeros 19A-J, polimerização em solução contínua, catalisador A1/B2 + DEZ

Para Exemplos 19A-I

Executam-se polimerizações contínuas em solução num reator com boa misturação. Solvente purificado de alcanos misturados (ISOPAR™ E obtenível de Exxon Mobil, Inc.), etileno, 1-octeno, e hidrogênio (onde usado) são combinados e alimentados num reator de 27 galões. Medem-se as cargas para o reator por controladores de fluxo de massa. Controla-se a temperatura da corrente de alimentação usando um trocador de calor refrigerado por glicol antes de entrar no reator. As soluções de componentes catalíticos são dosadas usando bombas e medidores de fluxo de massa. O reator opera cheio de líquido em pressão de aproximadamente 550 psig. Após sair do reator, injetam-se água e aditivo na solução polimérica. A água hidrolisa os catalisadores, e termina as reações de polimerização. A solução pós-reator é então aquecida em preparação para uma desvolatilização de dois estágios. O polímero fundido é bombeado para corte de pelota subaquático.

20 Para Exemplo 19J

Executam-se polimerizações contínuas em solução num reator autoclave equipado com um agitador interno. Solvente purificado de alcanos misturados (ISOPAR™ E obtenível de Exxon Mobil, Inc.), etileno a 1,22 kg/h (2,70 libra/h), 1-octeno, e hidrogênio (onde usado) são fornecidos para um reator de 3,8 L equipado com uma camisa para controle de temperatura e um par termoelétrico interno. Mede-se a carga de solvente para o reator por um controlador de fluxo de massa. Uma bomba de diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e a pressão para o reator. Na descarga da bomba, usa-se uma corrente lateral para prover fluxos de descarga para linhas de injeção de catalisador e co-catalisador e o agitador de reator. Estes fluxos são medidos por medidores de fluxo de massa Micro-Motion e controlados por válvulas de controle ou pelo ajuste manual de válvulas de agulha. O solvente restante é

combinado com 1-octeno, etileno, e hidrogênio (onde usado) e alimentado no reator. Usa-se o controlador de fluxo de massa para liberar hidrogênio para o reator quando necessário. A temperatura da solução

5 monômero/solvente é controlada pelo uso de um trocador de calor antes de entrar no reator. Esta corrente entra pelo fundo do reator. As soluções de componente catalíticos são dosadas usando bombas e medidores de fluxo de massa e são combinadas com o solvente de descarga de catalisador

10 e introduzidas no fundo do reator. O reator opera cheio de líquido em pressão de aproximadamente 3,45 MPa (550 psig) com agitação vigorosa. Remove-se o produto através de linhas de saída no topo do reator. Todas as linhas de saída do reator são traçadas com vapor d'água e isoladas.

15 A polimerização é interrompida pela adição de uma pequena quantidade de água na linha de saída juntamente com quaisquer estabilizantes ou outros aditivos e passando a mistura através de um misturador estático. A corrente de produto é então aquecida passando através de um trocador

20 de calor antes da desvolatilização. Recupera-se o produto polimérico por extrusão usando uma extrusora desvolatilizadora e pelletizador refrigerado a água.

Os detalhes de processo e resultados estão contidos na Tabela 8. Provêm-se propriedades poliméricas selecionadas

25 nas Tabelas 9A-C.

Na Tabela 9B, os Exemplos inventivos 19F e 19G mostram deformação imediata baixa em torno de 65-70% de deformação após 500% de alongação.

Tabela 8. Condições de polimerização

Ex.	C ₂ H ₄ lb/h	C ₈ H ₁₆ lb/h	Solv. lb/h	H ₂ sccm ¹	T °C	Conc. Cat A1 ² ppm	Fluxo Cat A1 lb/h	Conc. Cat B2 ³ ppm	Fluxo Cat B2 lb/h	Conc. DEZ %peso	Fluxo DEZ lb/h	Conc. cocat 1 ppm	Fluxo cocat 1 lb/h	Conc. cocat 2 ppm	Fluxo cocat 2 lb/h	Zn ⁴ em polim ppm	Taxa ⁵ de polim lb/h	Conv ⁶ %peso	Polim. %peso	Eff ⁷
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	1,65	600	86,66	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	-	-	-	-	-	-	-	-	-

¹cm³/min padrão

²Dimetil [N-2,6-di(1-metil etil)fenil)amido(α-naftaleno-2-diil(6-piridin-2-

diil)metano)]háfnio

³Dimetil bis-(1-(2-metil-ciclo-hexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(terciobutil)fenil)imino)zircônio

⁴ppm em produto final calculado por balanço de massa

⁵Taxa de produção de polímero

⁶porcentagem em peso de conversão de etileno no reator

⁷Eficiência, kg de polímero/g de M onde M= g de Hf + g de Z

Tabela 9A. Propriedades físicas de polímeros

Ex.	Densidade g/cm ³	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	M _w g/mol	M _n g/mol	M _w /M _n	Calor de fusão (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{CRISTAF} (°C)	T _m T _{CRISTAF} (°C)	Área de pico CRYSTAF (%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 de polímero de película moldada por compressão

Ex.	Densidade (g/cm ³)	Índice de fusão (g/10min)	Ajuste imediatamente após 100% de deformação (5)	Ajuste imediatamente após 300% de deformação (5)	Ajuste imediatamente após 500% de deformação (5)	Recuperação após 100% (%)	Recuperação após 300% (%)	Recuperação após 500% (%)
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 blocos para polímeros
exemplares¹

Exemplo	Zn/C ₂ ²	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

¹Divulga-se informação adicional referente ao cálculo dos índices de blocos no pedido de patente U.S. serial n° 11/376.835 intitulado "Ethylene/ α -Olefin Block Interpolymers" ("Interpolímeros em blocos de etileno/ α -olefina"), depositado em 15 de março de 2006, em nome de Colin P. Shan, Lonnie Hazlitt, et al., e transferida para DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC., a divulgação da qual aqui se incorpora por referência.

²Zn/C₂*1000= (fluxo de alimentação de Zn*concentração de Zn/1000000/M_w de Zn)/(fluxo de alimentação total de etileno*(taxa de conversão de etileno da 1ª fração)/M_w de etileno)*1000. Favor notar que "Zn" em "Zn/C₂*1000" refere-se a quantidade de zinco em dietil zinco ("DEZ") usado no processo de polimerização, e "C₂" refere-se à quantidade de etileno usado no processo de polimerização. Exemplos 20 e 21

Os interpolímeros de etileno/ α -olefina dos Exemplos 20 e 21 foram preparados de uma maneira substancialmente semelhante àquela dos Exemplos 19A-I acima com as condições de polimerização mostradas na Tabela 11 abaixo. Os polímeros exibiram as propriedades mostradas na Tabela 10. A tabela 10 mostra também quaisquer aditivos adicionados ao polímero.

Tabela 10- Propriedades e aditivos dos Exemplos 20-21

Densidade (g/cm ³)	Exemplo 20		Exemplo 21	
		0,8800		0,8800
MI	1,3		1,3	
	DI água	100	DI água	75
	IRGAFOS 168	1000	IRGAFOS 168	1000
	IRGANOX 1076	250	IRGANOX 1076	250
	IRGANOX 1010	200	IRGANOX 1010	200
	CHIMASORB 2020	100	CHIMASORB 2020	80
Divisão de segmento duro (% em peso)	35%		35%	

O IRGANOX 1010 é tetraquis metileno(2,5-di-terciobutil-4-hidroxi hidrocinaamato)metano. O IRGANOX 1076 é propionato de octadecil-3-(3',5'-di-terciobutil-4'-hidroxifenila). O IRGAFOS 168 é fosfito de tris(2,4-di-terciobutil fenila). O CHIMASORB 2020 é 1,6-hexanodiamina, polímero de 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 ₂ H ₄ lb/h	C ₈ H ₁₆ lb/h	Solv. lb/h	H ₂ sccm ¹	T °C	Conc. Cat Al ² ppm	Fluxo Cat Al lb/h	Conc. Cat B ² ppm	Fluxo Cat B ² lb/h	Conc. DEZ %peso	Fluxo DEZ lb/h	Conc. cocat 1 ppm	Fluxo cocat 1 lb/h	Conc. cocat 2 ppm	Fluxo cocat 2 lb/h	Zn ⁴ em polim ppm	Taxa ⁵ de %peso polim lb/h	Conv ⁶ %peso Polim.	Eff ⁷	
20	130,7	196,17	712,68	1767	120	499,98	1,06	298,89	0,57	4,8094	0,48	5634,36	1,24	402,45	0,478	131	177	89,25	16,94	252,04
21	132,13	132,13	708,23	1572	120	462,4	1,71	298,89	0,6	4,9998	0,47	5706,4	1,61	289,14	1,36	129	183	89,23	17,52	188,11

*Comparativo, não um exemplo da invenção

¹cm³/min padrão

²Dimetil[N-2,6-di(1-metil etil)fenil]amido(α-naftaleno-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio

³Dimetil bis-(1-(2-metil-ciclo-hexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(terciobutil)fenil)imino)zircônio

⁴ppm em produto final calculado por balanço de massa

⁵Taxa de produção de polímero

⁶porcentagem em peso de conversão de etileno no reator

⁷Eficiência, kg de polímero/g de M onde M= g de Hf + g de Z

Fibras apropriadas para panos e artigos têxteis

A presente invenção refere-se a fibras apropriadas para panos tais como artigos têxteis nos quais a dita fibra compreende pelo menos cerca de 1% de poliolefina de acordo com ASTM D629-99 e nas quais a elongação de filamento até ruptura da dita fibra é maior que cerca de 200%, preferivelmente maior que cerca de 210%, preferivelmente maior que cerca de 220%, preferivelmente maior que cerca de 230%, preferivelmente maior que cerca de 240%, preferivelmente maior que cerca de 250%, preferivelmente maior que cerca de 260%, preferivelmente maior que cerca de 270%, preferivelmente maior que cerca de 280%, e pode ser tão elevada quanto 600% de acordo com ASTM D2653-01 (elongação em primeiro teste de ruptura de filamento). As fibras da presente invenção se caracterizam ainda por ter (1) uma razão de carga em 200% de elongação/carga 100% de elongação maior ou igual a cerca de 1,5, preferivelmente maior ou igual a cerca de 1,6, preferivelmente maior ou igual a cerca de 1,7, preferivelmente maior ou igual a cerca de 1,8, preferivelmente maior ou igual a cerca de 1,9, preferivelmente maior ou igual a cerca de 2,0, preferivelmente maior ou igual a cerca de 2,1, preferivelmente maior ou igual a cerca de 2,2, preferivelmente maior ou igual a cerca de 2,3, preferivelmente maior ou igual a cerca de 2,4, e pode ser tão elevada quanto 4 de acordo com ASTM D2731-01 (sob força em elongação especificada na forma de fibra acabada); ou (2) um coeficiente médio de atrito menor ou igual a cerca de 0,8, preferivelmente menor ou igual a cerca de 0,78, preferivelmente menor ou igual a cerca de 0,76, preferivelmente menor ou igual a cerca de 0,74, preferivelmente menor ou igual a cerca de 0,73, preferivelmente menor ou igual a cerca de 0,72, preferivelmente menor ou igual a cerca de 0,71, preferivelmente menor ou igual a cerca de 0,7, preferivelmente menor ou igual a cerca de 0,6,

preferivelmente menor ou igual a cerca de 0,5, e pode ser tão baixo quanto 0,3; ou (3) tanto (1) como (2).

A poliolefina ser selecionada de qualquer poliolefina apropriada ou mistura de poliolefinas. Tais polímeros
5 incluem, por exemplo, copolímeros e homopolímeros de etileno aleatórios, copolímeros de etileno/álcool vinílico, e misturas dos mesmos. Uma poliolefina particularmente apropriada é um interpolímero de etileno/ α -olefina, sendo que o interpolímero de
10 etileno/ α -olefina pode ter uma ou mais das seguintes características: (1) um índice médio de blocos 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; ou (2) pelo menos uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C
15 quando fracionado usando TREF, caracterizada por ter um índice de blocos de pelo menos 0,5 e até cerca de 1; ou (3) 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 grama/centímetro cúbico, sendo que os valores de T_m e
20 d correspondem à relação: $T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$; ou (4) M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e se distinguir por um calor de fusão, ΔH , em J/g, e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius, definida como a diferença de temperatura entre o pico de DSC máximo e o
25 pico de CRYSTAF máximo, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm as seguintes relações: $\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81$ para ΔH maior que zero e até 130 J/g; $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ para ΔH maior que 130 J/g, sendo que se determina o pico de CRYSTAF usando pelo menos 5 por cento do polímero
30 cumulativo, e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico de CRYSTAF identificável, então a temperatura de CRYSTAF será de 30°C; ou (5) uma recuperação elástica porcentual, R_e , em deformação de 300 por cento, e 1 ciclo, medida com uma película moldada por compressão do
35 interpolímero de etileno/ α -olefina, e tem uma densidade, d , em grama por centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de R_e e d satisfazem a seguinte relação quando

o interpolímero de etileno/ α -olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada: $R_e > 1481 - 1629(d)$; ou (6) uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado usando TREF, caracterizada por ter um conteúdo molar de comonômero de pelo menos 5 por cento, maior que
5 aquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável tem os mesmos comonômeros e tem um
10 índice de fusão, densidade, e conteúdo molar de comonômero (baseado em todo o polímero) dentro dos limites de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina; ou (7) um módulo de armazenamento a 25°C, $G'(25^\circ\text{C})$, e um módulo de armazenamento a 100°C, $G'(100^\circ\text{C})$, sendo que a razão $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ está
15 na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 9:1.

As fibras podem ser produzidas em qualquer tamanho e forma de secção transversal desejável dependendo da aplicação desejada. Para muitas aplicações é desejável
20 secção transversal aproximadamente redonda devido ao seu atrito reduzido. Entretanto, podem ser empregadas outras formas tal como uma forma trilobal, ou uma forma achatada (isto é, como "fita"). Denier é um termo têxtil definido como gramas da fibra por 9000 metros daquele comprimento
25 de fibra. Os tamanhos preferidos incluem um denier de pelo menos cerca de 1, preferivelmente de pelo menos cerca de 20, preferivelmente de pelo menos cerca de 50 a no máximo cerca de 180, preferivelmente a no máximo cerca de 150, preferivelmente a no máximo cerca de 100,
30 preferivelmente a no máximo cerca de 80.

A fibra é usualmente elástica e usualmente reticulada. A fibra compreende o produto de reação de interpolímero de etileno/ α -olefina e qualquer agente reticulador apropriado, isto é, um interpolímero de etileno/ α -olefina
35 reticulado. Quando aqui usado, "agente reticulador" é qualquer meio que reticula uma ou mais, preferivelmente a maioria das fibras. Portanto, os agentes reticuladores

podem ser compostos químicos, mas não o são necessariamente. Os agentes reticuladores aqui usados incluem também, irradiação por feixe eletrônico, irradiação beta, irradiação gama, irradiação de coroa, silanos, peróxidos, compostos de alila, e radiação UV com
5 ou sem catalisador de reticulação. As patentes U.S. n°s 6.803.014 e 6.667.351 divulgam métodos de irradiação por feixe eletrônico que podem ser usados em incorporações da invenção. Em algumas incorporações, a porcentagem de
10 polímero reticulado é de pelo menos 10 por cento, preferivelmente de pelo menos 20 por cento, mais preferivelmente de pelo menos 25 por cento a no máximo cerca de 75 por cento, preferivelmente a no máximo cerca de 50 por cento, medido pela porcentagem em peso de géis
15 formados.

Dependendo da aplicação, a fibra pode assumir qualquer forma apropriada incluindo uma fibra curta ou fibra aglomerante. Exemplos típicos podem incluir fibra homogênea, um fibra de dois componentes, uma fibra
20 meltblown, uma fibra termossoldada, ou uma fibra spunbond. No caso de uma fibra de dois componentes, ela pode ter uma estrutura núcleo/película, uma estrutura ilhas no mar; uma estrutura lado-a-lado, uma estrutura matriz/fibrila, ou uma estrutura pi segmentada.
25 Vantajosamente, podem ser empregados processos formadores de fibras convencionais para preparar as fibras supra mencionadas. Tais processos incluem aqueles descritos, por exemplo, nas patentes U.S. n°s 4.340.563, 4.663.220, 4.668.566, 4.322.027, e 4.413.110.

30 As fibras da presente invenção facilitam o processamento em vários aspectos. Em primeiro lugar, as fibras inventivas desenrolam melhor de uma bobina que as fibras convencionais. As fibras comuns quando de seção transversal redonda falham, freqüentemente, em prover
35 desempenho de desembobinamento satisfatório devido à sua relaxação de esforço excessiva do polímero-base. Esta relaxação de esforço é proporcional à idade da bobina e

faz com que filamentos situados muito na superfície da bobina desprendam da superfície, tornando-se fiadas de filamentos frouxos. Em segundo lugar, quando se coloca tal bobina contendo fibras convencionais nos cilindros de alimentadores positivos, isto é, Memminger-IRO, e começa girar em velocidades industriais, isto é, de 100 a 300 rotações/minuto, as fibras frouxas são lançadas para os lados da superfície da bobina e em última análise desprendem-se da borda da bobina. Esta falha é conhecida como descarrilamento o que denota a tendência de fibras convencionais de deslizarem para fora do rebordo ou borda do volume o que interrompe o processo de desembobinamento e em última análise faz a máquina parar. As fibras inventivas exibem descarrilamento num grau muito menos significativo, o que permite maior produtividade operacional.

Outra vantagem das fibras inventivas é a redução de defeitos tais como defeitos no pano e quebra de fibra ou filamento elástico. Isto é, o uso das fibras inventivas pode reduzir o desenvolvimento de fragmentos de fibra num leito de agulha - um problema que ocorre freqüentemente ocorre em máquinas de entrelaçamento circular quando resíduo polimérico adere na superfície de agulha. Portanto, as fibras inventivas podem reduzir as rupturas de pano correspondentes causadas pelo resíduo quando as fibras são transformadas, por exemplo, em panos numa máquina de entrelaçamento circular.

Outra vantagem é que as fibras inventivas podem ser entrelaçadas em máquinas circulares onde as guias elásticas que guiam completamente o filamento da bobina para a agulha são estacionárias tais como ilhoses metálicos e cerâmicos. Por outro lado, fibras olefínicas elásticas convencionais requerem que estes guias sejam constituídos de elementos rotatórios tais como roldanas a fim de minimizar o atrito com peças de máquina, tais como ilhoses, a fim de se evitar que durante o processo de entrelaçamento circulas, eles se aqueçam até que a

máquina pare ou o filamento rompa. Isto é, reduz-se o atrito contra os elementos-guia da máquina usando as fibras inventivas. Encontram-se informações adicionais a respeito de entrelaçamento circular, por exemplo, em Bamberg Maisenbach, "Circular Knitting: Technology Process, Structures, Yarns, Quality", 1995, aqui incorporado totalmente por referência.

As fibras da presente invenção podem ser transformadas em panos, não-tecidos, fios, ou teias cardadas. O fio pode ser coberto ou descoberto. Quando coberto, ele pode ser coberto com fios de algodão ou fios de náilon. As fibras inventivas são particularmente úteis para panos tais como, panos entrelaçados circulares e panos entrelaçados de urdidura, devido às vantagens supra mencionadas.

Aditivos

Antioxidantes, por exemplo, IRGAFOS® 168, IRGANOX® 1010, IRGANOX® 3790, e CHIMASSORB® 944 produzidos por Ciba Geigy Corp., podem ser adicionados ao polímero de etileno para protegê-lo contra degradação por afrouxamento durante operação de fabricação ou conformação e/ou melhor controle da extensão de enxerto ou reticulação (isto é, inibir gelificação excessiva). Aditivos em curso, por exemplo, estearato de cálcio, água, polímeros fluorados, etc., também podem ser usados para propósitos tal como para a desativação de catalisador residual e/ou melhoramento de processabilidade. Pode-se usar TINUVIN® 770 (de Ciba-Geigy) como um estabilizador de luz.

O copolímero pode ser carregado ou não-carregado. Se carregado, então a quantidade de carga presente não deve exceder uma carga que afetaria adversamente ou a resistência térmica ou a elasticidade numa temperatura elevada. Se presente, tipicamente a quantidade de carga está entre 0,01 e 80% em peso baseado no peso total do copolímero (ou se uma mistura de um copolímero e um ou mais outros polímeros, então baseado no peso total da mistura). As cargas representativas incluem argila caulim, hidróxido de magnésio, óxido de zinco, sílica e

carbonato de cálcio. Numa incorporação preferida, na qual está presente uma carga, a carga é revestida com um material que impedirá ou retardará qualquer tendência de que a carga possa interferir contrariamente com as reações de reticulação. O ácido esteárico ilustra tal revestimento de carga.

Para reduzir o coeficiente de atrito das fibras, podem ser usadas várias formulações de acabamento de fiação, tais como sabões metálicos dispersados em óleos têxteis (vide por exemplo a patente U.S. n° 3.039.895 ou a patente U.S. n° 6.652.599), tensoativos num óleo-base (vide, por exemplo, a publicação U.S. 2003/0024052) e poli(alquil siloxanos) (vide por exemplo, a patente U.S. n° 3.296.063 ou a patente U.S. n° 4.999.120). O pedido de patente U.S. n° 10/933.721 (publicado como US20050142360) divulga composições de acabamento de fiação que também podem ser usadas.

A presente invenção refere-se a artigos têxteis entrelaçados melhorados compreendendo um polímero poliolefínico. Para os propósitos da presente invenção, o termo "artigos têxteis" inclui pano bem como artigos, por exemplo, trajes, produzidos com o pano incluindo, por exemplo, roupas, lençóis e outros artigos de cama e mesa. O termo "entrelaçamento" significa entrelaçamento de fios ou filamentos numa série de laços conectados manualmente com agulhas de tricô, ou numa máquina. A presente invenção pode ser aplicável em qualquer tipo de entrelaçamento incluindo, por exemplo, entrelaçamento de urdidura ou trama, entrelaçamento plano, e entrelaçamento circular. Entretanto, a invenção é particularmente vantajosa quando empregada em entrelaçamento circular, isto é, entrelaçamento em seqüência na qual se emprega uma agulha circular.

Ao panos da presente invenção compreendem: (A) interpolímero de etileno/ α -olefina, sendo que o interpolímero de etileno/ α -olefina tem uma ou mais das seguintes características: (1) um índice médio de blocos

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; ou (2) pelo menos uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado usando TREF, caracterizada por ter um índice de blocos de pelo menos 0,5 e até cerca de 1; ou (3) 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 grama/centímetro cúbico, sendo que os valores de T_m e d correspondem à relação:

5 $T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$; ou (4) M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e se distingue por um calor de fusão, ΔH , em J/g, e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius, definida como a diferença de temperatura entre o pico de DSC máximo e o pico de CRYSTAF máximo, sendo que os

10 valores numéricos de ΔT e ΔH têm as seguintes relações: $\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81$ para ΔH maior que zero e até 130 J/g; $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ para ΔH maior que 130 J/g, sendo que se determina o pico de CRYSTAF usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do

15 polímero tiver um pico de CRYSTAF identificável, então a temperatura de CRYSTAF será de 30°C; ou (5) uma recuperação elástica porcentual, R_e , em deformação de 300 por cento, e 1 ciclo, medida com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e tem

20 uma densidade, d , em grama por centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de R_e e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ α -olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada: $R_e > 1481 - 1629(d)$; ou (6) uma fração molecular que elui entre

25 40°C e 130°C quando fracionado usando TREF, caracterizada por ter um conteúdo molar de comonômero de pelo menos 5 por cento, maior que aquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito

30 interpolímero de etileno aleatório comparável tem os mesmos comonômeros e tem um índice de fusão, densidade, e conteúdo molar de comonômero (baseado em todo o polímero)

35

dentro dos limites de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina; ou (7) um módulo de armazenamento a 25°C, $G'(25^\circ\text{C})$, e um módulo de armazenamento a 100°C, $G'(100^\circ\text{C})$, sendo que a razão
5 $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ está na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 9:1; e (B) pelo menos um outro material.

A quantidade de interpolímero de etileno/ α -olefina no pano entrelaçado varia dependendo da aplicação e propriedades desejadas. Os panos compreendem,
10 tipicamente, pelo menos cerca de 1, preferivelmente pelo menos cerca de 2, preferivelmente pelo menos cerca de 5, preferivelmente pelo menos cerca de 7 por cento em peso de interpolímero de etileno/ α -olefina. Os panos compreendem, tipicamente, menos que cerca de 50,
15 preferivelmente menos que cerca de 40, preferivelmente menos que cerca de 30, preferivelmente menos que cerca de 20, mais preferivelmente menos que cerca de 10 por cento em peso de interpolímero de etileno/ α -olefina. O interpolímero de etileno/ α -olefina pode estar na forma de
20 uma fibra e pode ser misturado com outro polímero apropriado, por exemplo, poliolefinas tais como copolímeros de etileno aleatórios, HDPE, LLDPE, LDPE, ULDPE, homopolímeros de polipropileno, copolímeros, plastômeros e elastômeros, lastol, uma poliamida, etc.

25 O interpolímero de etileno/ α -olefina do pano pode ter qualquer densidade mas usualmente ela é de pelo menos cerca de 0,85 e preferivelmente de pelo menos cerca de 0,865 g/cm³ (ASTM D 792). Correspondentemente, a densidade é usualmente menor que cerca de 0,92,
30 preferivelmente menor que cerca de 0,92 g/cm³ (ASTM D 792). O interpolímero de etileno/ α -olefina do pano se caracteriza por um índice de fusão não reticulado de cerca de 0,1 a cerca de 10 g/10 minutos. Se for desejada reticulação, então a porcentagem de polímero reticulado é
35 freqüentemente de pelo menos cerca de 20, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 25 por cento em peso a no máximo cerca de 90, preferivelmente a no máximo

cerca de 75, medida pela porcentagem em peso de géis formados.

O pano entrelaçado compreende, tipicamente, pelo menos um outro material. O outro material pode ser qualquer material apropriado, incluindo, mas não limitado a, 5 celulose, algodão, fibra de linho, rami, raion, viscose, cânhamo, lã, seda, linho, bambu, pelo de cabra angorá, poliéster, poliamida, polipropileno, e misturas dos mesmos. Frequentemente o outro material compreende a maior parte do pano. Em tal caso prefere-se que o outro 10 material compreenda de pelo menos cerca de 50, preferivelmente de pelo menos cerca de 60, preferivelmente de pelo menos cerca de 70, preferivelmente de pelo menos cerca de 80, algumas vezes 15 tanto quanto 90-95 por cento em peso do pano.

O interpolímero de etileno/ α -olefina, o outro material ou ambos podem estar na forma de uma fibra. Os tamanhos preferidos incluem um denier de pelo menos cerca de 1, preferivelmente de pelo menos cerca de 20, 20 preferivelmente de pelo menos 50, a no máximo cerca de 180, preferivelmente a no máximo cerca de 150, preferivelmente a no máximo 100, preferivelmente a no máximo cerca de 80 denier.

Os panos entrelaçados circulares particularmente 25 preferidos compreendem interpolímero de etileno/ α -olefina na forma de uma fibra numa quantidade de cerca de 10 a cerca de 30 por cento em peso do pano na forma de uma fibra. Frequentemente tais panos entrelaçados circulares e entrelaçados de urdidura também compreendem poliéster.

30 O pano entrelaçado tem, tipicamente, pelo menos cerca de 5, preferivelmente menos que 4, preferivelmente menos que 3, preferivelmente menos que 2, preferivelmente menos que 1, preferivelmente menos que 0,5, preferivelmente menos que 0,25 por cento de encolhimento após lavagem de acordo 35 com AATCC 135 ou na direção horizontal, ou na direção vertical, ou em ambas. Mais especificamente, o pano (após deformação térmica) tem, frequentemente, uma estabilidade

dimensional de cerca de -5% a cerca de +5%, preferivelmente de cerca de -3% a cerca de +3%, preferivelmente de cerca de -2% a cerca de +2%, mais preferivelmente de cerca de -1% a cerca de +1% na direção longitudinal, na direção transversal, ou ambas, de acordo com AATCC 135 IV Ai.

Se desejado, o pano entrelaçado pode ser produzido por estiramento nas duas dimensões controlando o tipo e quantidade de interpolímero de etileno/ α -olefina e de outros materiais. Semelhantemente, o pano pode ser produzido tal que o crescimento nas direções longitudinal e transversal seja de menos que cerca de 5%, preferivelmente de menos que cerca de 4, preferivelmente de menos que cerca de 3, preferivelmente de menos que cerca de 2, preferivelmente de menos que cerca de 1, até tão pequeno quanto 0,5 por cento de acordo com ASTM D 2594. Usando o mesmo teste (ASTM D 2594) o crescimento longitudinal em 60 segundos pode ser menor que cerca de 15, preferivelmente menor que cerca de 12, preferivelmente menor que cerca de 10, preferivelmente menor que cerca de 8%. Correspondentemente, usando o mesmo teste (ASTM D 2594) o crescimento transversal em 60 segundos pode ser menor que cerca de 20, preferivelmente menor que cerca de 18, preferivelmente menor que cerca de 16, preferivelmente menor que cerca de 13%. Com respeito ao teste de 60 minutos de ASTM D 2594, o crescimento transversal pode ser menor que cerca de 10, preferivelmente menor que cerca de 9, preferivelmente menor que cerca de 8, preferivelmente menor que cerca de 6% enquanto que o crescimento longitudinal em 60 minutos pode ser menor que cerca de 8, preferivelmente menor que cerca de 7, preferivelmente menor que cerca de 7, preferivelmente menor que cerca de 6, preferivelmente menor que cerca de 5%. O crescimento menor acima descrito permite que os panos da invenção sejam ajustados termicamente em temperaturas de menos que cerca de 180, preferivelmente de menos que cerca de 170,

preferivelmente de menos que cerca de 160, preferivelmente de menos que cerca de 150°C embora ainda controlando o tamanho.

Vantajosamente, os panos entrelaçados da presente
5 invenção podem ser produzidos sem rupturas e usando uma máquina de entrelaçamento compreendendo um sistema alimentador de ilhós, um sistema de polia, ou uma combinação dos mesmos. Portanto, panos estirados entrelaçados circulares tendo estabilidade dimensional
10 melhorada (longitudinal e transversal), baixo crescimento e baixo encolhimento, a capacidade de serem ajustados termicamente em baixas temperaturas controlando ao mesmo tempo o tamanho, baixa capacidade de recuperação de umidade podem ser produzidos sem rupturas significativas,
15 com elevada produtividade operacional e sem descarrilamento numa ampla variedade de máquinas de entrelaçamento circular.

Determinação do "coeficiente médio de atrito" quando aqui usado

20 Quando aqui usado, determina-se o "coeficiente médio de atrito" em temperaturas maiores opostas à temperatura ambiente. Especificamente, determina-se o "coeficiente médio de atrito" usando o seguinte método de teste. O teste usa um equipamento de estiramento elástico - isto é
25 Transportador eletrônico de tensão constante, ou ECTT (por Lawson Hemphil - Figura 8), detalhes ligados - onde as velocidades tensora e de carga elástica são controladas para acomodar qualquer razão de tração desejada (velocidade tensora/velocidade de carga) e
30 coloca-se um tensiômetro entre estes dois cilindros.

O caminho de alimentador positivo para cilindro tensor há duas possibilidades de filetagem (Filetagem A - Figura 9) o elástico trabalha do alimentador para o cilindro tensor sem qualquer limitação mas guias de polias sem atrito;
35 (Filetagem B - Figura 10) o elástico, após passar através do tensiômetro é forçado a deslizar através de um cilindro metálico polido aquecido num ângulo de

enrolamento de 45 graus antes de atingir o cilindro tensor. Este pino é aquecido constantemente a $(90 \pm 5)^\circ\text{C}$.

O método aplicado determina o seguinte:

5 Filetagem A

Velocidade de alimentação: 50 metro/minuto; velocidade tensora: 150 metro/minuto; razão de tração: 3X; comprimento de filamento tracionado: 300 metros (ou 100 metros não-tracionado); frequência de leitura de
10 tensiômetro 1 leitura/ 5 metros de filamento; número total de leituras de tensão: 60; 1 leitura média= média de cada 2 leituras consecutivas; número total de médias de tensiômetro: 30.

Executa-se o teste em bobinas contendo 15% de seu peso
15 líquido comercial. Para iniciar o teste, 85% do peso líquido (comercial) original de filamentos na bobina ter sido removido, portanto, por exemplo, se a bobina será comercializada com um peso líquido de filamentos igual a
20 bobina até 60 gramas de peso líquido saírem a fim de que o teste possa ser executado. A eliminação do conteúdo de 85% deve ocorrer não antes que 10 minutos do início do teste. E este conteúdo de 85% deve ser removido numa só etapa.

25 A idade máxima de bobina a partir de sua data de fiação é de 45 dias e sem qualquer exposição da bobina a temperaturas maiores que 30°C durante o curso destes 45 dias.

Filetagem B

30 O mesmo que para "Filetagem A" exceto que o filamento desliza através de um pino após sua tensão ser lida e antes de ser tensionada. As medidas de "Filetagem B" são feitas imediatamente após as medidas feitas por "Filetagem A". As medidas de "Filetagem B" são tomadas da
35 mesma bobina onde foram tomadas aquelas de "Filetagem A" e os 100 metros de comprimento de filamento a serem usados são subseqüentes aos 100 metros de comprimento de

filamento utilizados por "Filetagem A"; +/- 5 metros de refugo.

Portanto, a média de 30 tensões para "Filetagem A" revela a tensão dinâmica de filamento em tração de 3X; e a
 5 relação (média de 30 médias por "Filetagem A"/ média de 30 médias por "Filetagem B") é doravante considerada para o cálculo do coeficiente médio de atrito de um dado filamento. Cada média individual entre as 30 por "Filetagem A" dividido por cada média individual entre as
 10 30 por "Filetagem B" revelará a variância média do coeficiente de atrito de uma dada fibra. A ordem pela qual cada um dos 30 valores de "Filetagem A" é dividido por cada um dos 30 valores de "Filetagem B" obedece a ordem segundo a qual elas são geradas pelo tensiômetro; portanto, o primeiro valor medido por "Filetagem A" é dividido pelo primeiro valor medido por "Filetagem B"; o segundo valor medido por "Filetagem A" é dividido pelo segundo valor medido por "Filetagem B", ..., o trigésimo valor medido por "Filetagem A" é dividido pelo trigésimo
 15 valor medido por "Filetagem B".

Como resultado, 30 valores de "Filetagem A" e 30 valores de "Filetagem B" gerarão 30 valores de coeficiente de atrito aplicando a seguinte equação de Capstan (para um ângulo de enrolamento de 45 graus): $\ln(\text{"leitura de tensão de Filetagem A"/"leitura de tensão de Filetagem B"})/0,79$;
 25 onde "ln" significa o logaritmo natural.

Exemplos

Exemplo 22 - Coeficiente médio de atrito para fibras de interpolímero de etileno/ α -olefina elástico contra
 30 copolímero de etileno aleatório

Usou-se o interpolímero de etileno/ α -olefina elástico do Exemplo 21 para produzir fibras de um só filamento de 70 denier tendo uma seção transversal aproximadamente redonda. Antes da confecção da fibra adicionaram-se ao
 35 polímero os seguintes aditivos: 7000 ppm de PDMSO (polidimetilsiloxano), 3000 ppm de CYANOX 1790 (1,3,5-tris-(4-terciobutil-3-hidroxi-2,6-dimetilbenzil)1,3,5-

triazina-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-triona, e 3000 ppm de
 CHIMASORB 944 (poli-[[6-(1,1,3,3-tetrametil butil)amino]-
 s-triazina-2,4-diil] [2,2,6,6-tetrametil-4-
 piperidil)imino]hexametileno [2,2,6,6-tetrametil-4-
 5 piperidiil)imino]]) e 0,5% em peso de talco. As fibras
 foram produzidas usando um perfil matricial com diâmetro
 circular de 0,8 mm, uma temperatura de fiação de 295°C,
 uma velocidade de bobinadora 900 m/minuto, um acabamento
 de fio de 1%, uma tração a frio de 6%, e um peso de
 10 bobina de 300 g. As fibras foram então reticuladas usando
 irradiação de 176,4 kGy como o agente reticulador. Estas
 fibras são referidas como "fibra olefínica elástica de
 fibra de baixo atrito" na tabela abaixo.

Usou-se um copolímero aleatório tendo o nome genérico
 15 AFFINITY™ KC8852G (obtenível de The Dow Chemical Company)
 para produzir fibras de um só filamento de 70 denier
 tendo uma seção transversal aproximadamente retangular. O
 AFFINITY™ KC8852G se caracteriza por ter um índice de
 fusão de 3 g/10 min, uma densidade de 0,875 g/cm³ e
 20 aditivos semelhantes aos do Exemplo 21. Antes de produzir
 a fibra adicionaram-se ao polímero os seguintes aditivos:
 7000 ppm de PDMSO (polidimetilsiloxano), 3000 ppm de
 CYANOX 1790 (1,3,5-tris-(4-terciobutil-3-hidroxi-2,6-
 dimetilbenzil)1,3,5-triazina-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-triona, e
 25 3000 ppm de CHIMASORB 944 (poli-[[6-(1,1,3,3-tetrametil
 butil)amino]-s-triazina-2,4-diil] [2,2,6,6-tetrametil-4-
 piperidil)imino]hexametileno [2,2,6,6-tetrametil-4-
 piperidiil)imino]]), 0,5% em peso de talco, e 0,2% em
 peso de TiO₂. As fibras foram produzidas usando um perfil
 30 matricial com diâmetro retangular de 3:1, uma temperatura
 de fiação de 295°C, uma velocidade de bobinadora 500
 m/minuto, um acabamento de fio de 1%, uma tração a frio
 de 18%, e um peso de bobina de 300 g. As fibras foram
 então reticuladas usando irradiação de 176,4 kGy como o
 35 agente reticulador. Estas fibras são referidas como
 "fibra olefínica elástica comum" na tabela abaixo.
 As "fibras olefínicas elásticas de fibra de baixo atrito"

e as "fibras olefínicas elásticas comuns" foram testadas para "coeficiente médio de atrito" usando o teste acima descrito. Mostram-se os dados abaixo.

Seqüência de leitura	Leituras de tensão de Filetagem A, cN			Leituras de tensão de Filetagem B, cN			CoF		
	Fibra elástica de olefina comum			Fibra elástica de olefina comum			Fibra elástica de olefina comum		
	Bobina 1	Bobina 2	Bobina 3	Bobina 1	Bobina 2	Bobina 3	Bobina 1	Bobina 2	Bobina 3
1	9,12	8,83	8,98	4,36	4,51	4,69	0,93	0,85	0,89
2	8,97	8,86	9,15	4,14	4,38	4,46	0,98	0,89	0,91
3	8,80	8,95	9,10	4,12	4,39	4,41	0,96	0,90	0,92
4	9,07	8,98	8,59	4,34	4,31	4,60	0,93	0,93	0,79
5	8,83	8,93	9,25	4,17	4,21	4,61	0,95	0,95	0,88
6	8,37	8,90	8,91	4,56	4,51	4,35	0,77	0,86	0,91
7	8,91	8,90	8,87	4,34	4,51	4,51	0,91	0,86	0,86
8	8,98	8,85	9,00	4,34	4,58	4,16	0,92	0,83	0,98
9	8,25	8,88	8,66	4,60	4,49	4,25	0,74	0,86	0,90
10	9,42	8,98	9,05	4,56	4,36	4,73	0,92	0,91	0,82
11	8,26	8,90	8,71	3,90	4,21	4,49	0,95	0,95	0,84
12	9,14	9,02	9,10	4,41	4,29	4,26	0,92	0,94	0,96
13	8,55	8,97	8,93	4,19	4,39	4,88	0,90	0,90	0,76
14	8,57	9,03	8,90	4,29	4,34	4,57	0,88	0,93	0,84
15	9,19	8,90	8,90	4,34	4,32	4,38	0,95	0,91	0,90
16	8,35	8,72	8,88	4,54	4,48	4,42	0,77	0,84	0,88
17	9,12	8,93	8,90	3,88	4,46	4,54	1,08	0,88	0,85
18	8,72	8,94	8,90	4,48	4,73	4,24	0,84	0,81	0,94
19	9,08	8,96	8,93	4,09	4,60	4,61	1,01	0,84	0,84
20	8,34	9,00	8,81	4,39	4,63	4,49	0,81	0,84	0,85
21	8,84	8,87	9,08	4,75	4,46	4,49	0,79	0,87	0,89
22	9,14	8,86	8,78	4,12	4,19	4,38	1,01	0,95	0,88
23	8,97	8,77	9,03	4,34	4,31	4,51	0,92	0,90	0,83
24	8,90	8,81	8,68	4,15	4,46	4,57	0,97	0,86	0,81
25	9,02	8,84	8,91	4,41	4,56	4,44	0,91	0,84	0,86
26	8,66	8,88	8,93	4,71	4,70	4,37	0,77	0,81	0,90
27	8,50	9,00	8,76	4,17	4,49	4,39	0,90	0,88	0,87
28	9,27	8,91	9,05	4,43	4,51	4,63	0,93	0,86	0,85
29	8,78	9,04	8,90	4,15	4,48	4,48	0,95	0,89	0,87
30	8,90	9,03	8,83	3,95	4,51	4,44	1,03	0,88	0,87

CoF médio 0,688
 Erro STD 0,006
 Média -2 sig 0,875
 Média +2 sig 0,901

Seqüência de leitura	Leituras de tensão de Filetagem A, cN			Leituras de tensão de Filetagem B, cN			CoF		
	Fibra olefínica elástica de baixo atrito			Fibra olefínica elástica de baixo atrito			Fibra olefínica elástica de baixo atrito		
	Bobina 1	Bobina 2	Bobina 3	Bobina 1	Bobina 2	Bobina 3	Bobina 1	Bobina 2	Bobina 3
1	7,69	7,81	8,05	4,19	4,17	4,41	0,77	0,79	0,76
2	7,84	7,93	7,78	4,32	4,46	4,94	0,76	0,73	0,57
3	7,72	8,00	8,02	4,02	4,22	4,68	0,63	0,81	0,68
4	7,62	8,05	7,73	4,12	4,29	4,02	0,78	0,80	0,83
5	7,27	7,94	7,37	4,17	4,36	3,77	0,70	0,76	0,85
6	7,75	7,75	7,90	4,39	4,48	4,00	0,72	0,69	0,86
7	7,82	8,11	7,49	4,29	4,09	4,29	0,76	0,87	0,71
8	7,50	8,05	7,73	4,19	4,34	4,43	0,74	0,78	0,70
9	7,38	7,66	7,91	4,22	4,51	4,41	0,71	0,70	0,74
10	7,67	7,81	7,97	4,56	4,46	4,53	0,66	0,71	0,72
11	7,50	7,99	7,88	4,46	4,17	4,43	0,68	0,82	0,73
12	7,77	7,93	7,85	4,61	4,17	4,95	0,66	0,81	0,58
13	7,84	8,00	7,83	4,61	4,29	4,95	0,67	0,79	0,58
14	7,99	7,58	7,76	4,41	4,41	4,77	0,75	0,69	0,62
15	7,62	7,98	7,90	3,80	4,14	3,88	0,88	0,83	0,90
16	7,56	7,56	7,95	3,78	4,39	3,61	0,88	0,69	1,00
17	7,38	7,67	7,47	3,84	4,58	3,83	0,83	0,65	0,85
18	7,81	7,68	7,61	4,05	4,31	4,09	0,83	0,73	0,79
19	7,56	7,75	7,98	4,19	4,14	4,02	0,75	0,79	0,87
20	7,80	7,75	8,05	4,34	4,26	4,29	0,74	0,76	0,80
21	7,62	7,93	7,93	4,48	4,70	4,92	0,67	0,66	0,60
22	7,50	7,93	7,86	4,80	4,43	4,85	0,56	0,74	0,61
23	7,50	8,05	7,85	4,51	4,36	4,65	0,64	0,78	0,66
24	7,81	7,81	7,76	4,73	4,75	4,70	0,63	0,63	0,63
25	7,78	7,99	8,05	4,90	4,58	4,63	0,59	0,70	0,70
26	7,62	7,79	7,83	4,14	4,24	4,29	0,77	0,77	0,76
27	7,68	7,67	7,95	3,73	4,56	4,09	0,91	0,66	0,84
28	7,62	7,69	7,73	3,85	4,68	4,29	0,86	0,66	0,75
29	7,60	7,92	7,83	4,21	4,53	4,36	0,73	0,71	0,74
30	7,62	7,74	7,86	4,36	4,39	4,14	0,71	0,72	0,81

CoF médio 0,740

Erro STD 0,009

Média +2 sig 0,758

5 Exemplo 23 - Panos de fibras de interpolímero de etileno/ α -olefina elástico contra copolímero de etileno aleatório contra SPANDEX™

10 Produziram-se três panos entrelaçados circulares e depois eles foram acabados de maneira convencional. O primeiro pano, Pano A, compreendeu fibras referidas como "fibra olefínica elástica de fibra de baixo atrito" no Exemplo 22 acima. O segundo pano, Pano B, compreendeu fibras referidas como "fibra elástica de olefina comum" no

Exemplo 22 acima. O terceiro pano, Pano C, compreendeu fibras de SPANDEX™. Um sumário do conteúdo de pano, condições de entrelaçamento, etapas de acabamento, e propriedades de pano acabado é como se segue:

5 Conteúdo de Pano A inventivo:

Interpolímero de etileno/ α -olefina, 70 denier, copolímero em blocos de etileno, perfil redondo, monofilamento, dose de reticulação de 176,4 kGy, carga em 200%/carga em 100% > 1,5, poliamida 6.6 de 140 denier texturizada (2 cabos de 10 70 denier/68 filamentos) fornecida por DEFIBER, S.A., Espanha.

Conteúdo de Pano C:

Copolímero de etileno aleatório de 70 denier fornecido por TDCC, seção transversal de etileno de copolímero 15 aleatório de perfil de 3:1, monofilamento, dose de reticulação de 176,4 kGy, carga em 200%/carga em 100% <1,5, poliamida 6.6 de 140 denier texturizada (2 cabos de 70 denier/68 filamentos) fornecida por DEFIBER, S.A., Espanha.

20 Conteúdo de pano C:

SPANDEX 40 denier multifilamentos CREORA H250, poliamida 6.6 de 140 denier texturizada (2 cabos de 70 denier/68 filamentos) fornecida por DEFIBER, S.A., Espanha.

Condições de entrelaçamento:

25 Máquina 28G, Mayer Relanit, diâmetro de 30", 20 rpm, guias elásticos de ilhoses, construção de Single Jersey. Comprimento de ponto de poliamida= 3,0 mm/agulha - taxa de alimentação a.k.a.= (velocidade de poliamida/RPM de máquina)/número de máquina de agulhas.

30 Tração elástica (medida pela relação; velocidade de poliamida/velocidade de alimentação elástica): 3,0X.

Número de revoluções de máquina: 4000/tipo de pano.

Portanto, de acordo com as condições de entrelaçamento acima, todos os panos confeccionados de olefina elástica 35 tiveram como conteúdo de filamento elástico 14,3% e 85,7% de poliamida 6.6 em massa. O pano confeccionado com SPANDEX teve este conteúdo elástico de 8,7% em massa.

- Etapas de acabamento:
- Remoção de óleo, graxa e sujeira aderida ao pano: banho de remoção a no máximo 80°C.
- Ajuste de preaquecimento de poliamida
- 5 Velocidade de estrutura de rama de estender pano para secar: 16 m/min
Superalimentação: 15%
Largura ajustada: 156 cm
Temperatura máxima de ajuste de estrutura de rama de
- 10 estender pano para secar: 180°C
Tempo de permanência dentro das câmaras de aquecimento: 60 segundos
Tingimento
Máquina: SOFTFLOW JET
- 15 Tipo de corante: disperso
Cor: preto
Velocidade de estrutura de rama de estender pano para secar: 16 m/min
Superalimentação: 15%
- 20 Largura ajustada: 156 cm
Temperatura máxima de ajuste de estrutura de rama de estender pano para secar: 180°C
Tempo de permanência dentro das câmaras de aquecimento: 60 segundos
- 25 Propriedades de pano acabado
Pano A
Largura: 147 cm
Densidade: 237 g/m²
Elongação no 2º ciclo de carregamento*: 125%**
- 30 Pano B
Largura: 152 cm
Densidade: 208 g/m²
Elongação no 2º ciclo de carregamento*: 130%**
Pano C
- 35 Largura: 147 cm
Densidade: 235 g/m²
Elongação no 2º ciclo de carregamento*: 172%**

*Método para especificar alongação de pano: M&S15A

**Valores de alongação resultante= raiz quadrada de $[(\text{alongação de largura})^2 + (\text{alongação de comprimento})^2]$

Contagem de rupturas

- 5 Estes panos acabados foram usados para inspeção regulada em rupturas elásticas de plotagem. Cem metros lineares de cada um dos três panos acabados um quadrado cortado a cada cinco metros lineares aleatoriamente através da largura. Portanto foram feitos 20 quadrados de pano/100m
- 10 lineares de comprimento de pano obteníveis para contar rupturas elásticas para cada um dos três tipos de pano. As dimensões de quadrado de pano foram de 25 cm x 25 cm resultando em 0,0625 m²/quadrado ou 1,25 m²/20 quadrados. Contou-se visualmente o número de rupturas com o auxílio
- 15 de lentes de aumento e iluminação traseira para cada um dos quadrados.

Tabela 12

Quadrado #	Número de rupturas	
	Pano A	Pano C
1	0	0
2	0	0
3	0	0
4	0	0
5	0	0
6	0	1
7	0	0
8	0	0
9	0	2
10	0	0
11	0	0
12	0	0
13	0	0
14	0	0
15	0	0
16	0	0
17	0	0
18	0	0
19	0	0
20	0	0

A Tabela 12 acima mostra que a "fibra olefínica elástica de baixo atrito" (no Pano A) é capaz de fazer panos livres de rupturas.

Exemplo 24 - Panos entrelaçados

Usou-se o interpolímero de etileno/ α -olefina elástico do Exemplo 20 para produzir fibras de monofilamento de 40 denier tendo uma seção transversal aproximadamente redonda. Antes de se produzir a fibra, adicionou-se ao

5 polímero os seguintes aditivos: 7000 ppm de PDMSO (polidimetilsiloxano), 3000 ppm de CYANOX 1790 (1,3,5-tris-(4-terciobutil-3-hidroxi-2,6-dimetilbenzil)1,3,5-triazina-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-triona, e 3000 ppm de

10 CHIMASORB 944 (poli-[[6-(1,1,3,3-tetrametil butil)amino]-s-triazina-2,4-diil] [2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]hexametileno [2,2,6,6-tetrametil-4-piperidiil)imino]]), 0,5% em peso de talco, e 0,2% em

15 peso de TiO₂. As fibras foram produzidas usando um perfil de matriz com diâmetro circular de 0,8 mm, uma temperatura de fio de 299°C, uma velocidade de bobinadeira de 1000 m/minuto, um acabamento de fio de 2%, um estiramento a frio de 6%, e um peso de bobina de 150 g. Depois, as fibras foram reticuladas usando irradiação

20 de 166,4 kGy proveniente de feixe eletrônico como o agente reticulador. Referem-se a estas fibras como EXP 1 e empregadas nos testes abaixo como EXP 1-1, 1-2, 1-3, 1-4, 1-A e 1-B.

EXP 2 foram produzidas da mesma maneira descrita acima para EXP 1 exceto que as fibras foram reticuladas usando

25 irradiação de 70,4 kGy proveniente de feixe eletrônico como o agente reticulador. Referem-se a estas fibras como EXP 2 e empregadas nos testes abaixo como EXP 2-1, 2-2, 2-3, 2-4, 2-A e 2-B.

30 EXP 1 e EXP 2 foram entrelaçadas em panos contendo 8-10% de fibra de interpolímero de etileno/ α -olefina e 90-92% de poliéster. Tal como acima descrito, EXP 1 contém um maior grau de reticulação que EXP 2.

O núcleo elástico usado neste estudo é dado na Tabela 13.

Tabela 13. Materiais de fibra de núcleo elástico

Amostra	Denier	Perfil	Formulação de fibra	Velocidade de linha m/min	MI Médio g/10 min	Densidade Média g/cm ³	Dosagem kGy
EXP 1	40	Redondo	Interpolímero de etileno/ α -olefina	650	1,0	0,88	166,4
EXP 2	40	Redondo	Interpolímero de etileno/ α -olefina	1000	1,0	0,88	70,6

Neste trabalho foram usados dois tipos de poliéster como fio duro na Tabela 14.

Tabela 14. Material de fio duro

Fio duro	Material	Denier	Filamento
1	Poliéster	150	96
2	Poliéster	150	288

5 Máquina de entrelaçamento (ou máquina de fazer malha)

A Tabela 15 mostra os dois tipos de máquinas de entrelaçamento usadas neste estudo. O tipo 1 é um alimentador de guia de fio de polia ilustrado na Figura 11. O tipo 2 compreende um alimentado de ilhós mostrado na Figura 12.

Tabela 15. Tipo de máquina de entrelaçamento

Tipo	Tipo 1 (guia de polia)	Tipo 2 (alimentador de ilhós)
	SAN DA SINGLE JERSEY 4F	SANTEC SINGLE JERSEY
Estrutura	Revestimento	Revestimento
Bitola de agulha	24 G 2260T	28G 2808T
Cilindro	30 polegadas	30 polegadas
Alimentador	96F	96F
Guia de alimentador	polia	Ilhós

O pano não acabado resultante, isto é, "greige", foi tingido e acabado de maneira típica tal como aquela mostrada no mapa de processo da Figura 13. O processo de remoção de óleo, graxa e sujeira aderida foi feito em jatos descontínuos. Uma vez que a fibra-base é poliéster, empregou-se uma temperatura de tingimento de 130°C. O ajuste térmico foi feito a 165°C com uma velocidade de 15

jardas/minuto com 20% de superalimentação aplicada.

A Tabela 16 mostra os resultados do ensaio de entrelaçamento e mostra que não há necessidade de pré-selecionar a máquina de entrelaçamento. Não se observou
5 nenhum descarrilamento durante o entrelaçamento. EXP 1 com fibra de alto nível de reticulação pode ser usada em alimentador de polia ou guia de fio de ilhós em faixa de tração entre 2,7~3,2X e a velocidade de entrelaçamento varia de 16 a 20 rpm. Os panos greige e tingido foram
10 inspecionados numa mesa de inspeção. Nem pontos perdidos nem rupturas ocorreram dentro desta janela de operação. EXP 2 com baixo nível de reticulação rompe após tingimento quando ele é usado num sistema de ilhós. Tal como mostrado na Tabela 16, as amostras EXP 1-1 até 1-4 e
15 EXP 2-1 até EXP 2-4 tem diferente composição de fibra de interpolímero de etileno/ α -olefina e de fibra de poliéster que se controla por diferença de tração durante entrelaçamento. As amostras EXP 1-A e B e EXP 2-A e B são usadas em alimentador de ilhós que difere dos outros que
20 foram usados em alimentador de polia. Todas as amostras foram ajustadas termicamente; as 8 primeiras amostras forma ajustadas termicamente via secagem por tambor sem superalimentação, enquanto que a 4 amostras seguintes forma ajustadas termicamente usando superalimentação.

25

Tabela 16. Resultado de ensaio de entrelaçamento

N°	Nível de re-ticulação kGy	Tipo de Máquina	rpm	Tração	Descar-rilamento	Ponto perdido	Quebras em greige	Quebras em acabado
EXP 1-1	176,4	polia	16	2,7	nenhum	nenhum	nenhum	nenhum
EXP 1-2	176,4	polia	20	2,7	nenhum	nenhum	nenhum	nenhum
EXP 1-3	176,4	polia	16	3,2	nenhum	nenhum	nenhum	nenhum
EXP 1-4	176,4	polia	20	3,2	nenhum	nenhum	nenhum	nenhum
EXP 2-1	70,6	polia	16	2,7	nenhum	nenhum	nenhum	nenhum
EXP 2-2	70,6	polia	20	2,7	nenhum	nenhum	nenhum	nenhum
EXP 2-3	70,6	polia	16	3,2	nenhum	nenhum	nenhum	nenhum
EXP 2-4	70,6	polia	20	3,2	nenhum	nenhum	nenhum	nenhum
EXP 1-A	176,4	ilhós	18	2,8	nenhum	nenhum	nenhum	nenhum
EXP 1-B	176,4	ilhós	18	3,2	nenhum	nenhum	nenhum	nenhum
EXP 2-A	70,6	ilhós	18	2,8	nenhum	nenhum	nenhum	Sim
EXP 2-B	70,6	ilhós	18	3,2	nenhum	nenhum	nenhum	Sim

Para determinar a composição de pano, dissolveram-se fibras de poliéster. Comparou-se o peso de fibra elástica restante com o peso de pano original. Os panos foram

5 acondicionados de acordo com AATCC 20A-2000.

Tabela 17. Composição de pano (AATCC 20A-2000)

ID de amostra	Poliéster (%)	Interpolímero de etileno/ α -olefina (%)
EXP 1-1	90,1	9,9
EXP 1-2	90,2	9,8
EXP 1-3	90,9	9,1
EXP 1-4	91,2	8,8
EXP 2-1	91,2	8,8
EXP 2-2	90,8	9,2
EXP 2-3	91,9	8,1
EXP 2-4	91,7	8,3
EXP 1-A	90,0	10,0
EXP 1-B	90,9	9,1
EXP 2-A	90,1	9,9
EXP 2-B	91,2	8,8

Estabilidade dimensional melhorada e capacidade de ajuste térmico

Mede-se a estabilidade dimensional após ajuste térmico de

10 acordo com AATCC 135 IV Ai que lava em 120 e seca em tambor por 3 vezes. Mostram-se os resultados na Tabela 18.

Tabela 18. Resultados de estabilidade dimensional

ID de amostra	Longitudinal	Transversal
EXP 1-A	-0,5%	-0,5%
EXP 1-B	-0,5%	-0,5%

Crescimento menor

A Tabela 19 mostra propriedades de recuperação e estiramento medidas de acordo com ASTM D 2594. As propriedades de estiramento de pano entrelaçado têm baixa potência (ASTM D 2594). ASTM D 2594 é um método de teste padronizado para propriedades de estiramento de panos entrelaçados tendo baixa potência de estiramento. Este método de teste especifica as condições para medir o crescimento de pano e estiramento de pano de panos entrelaçados pretendidos para usar em roupas de praia, calças ancoradas, e outras aplicações de roupas de ajuste no corpo, bem como condições de teste para medir o crescimento de pano de pano entrelaçado pretendido para usar em roupas de praia e outras aplicações de roupas de ajuste no corpo (também comumente conhecidas como roupas estiradas cômodas).

1. Colocar a amostra numa superfície plana e colocar pontos de referência distantes 125 mm da seção central de uma face da amostra da amostra em laço estabelecendo um comprimento de fieira ao longo do comprimento da amostra registrada como comprimento (A).

2. Estirar panos até uma determinada deformação (15% para mensuração na direção do comprimento e 30% para mensuração na direção da largura) e manter por 2 horas. No final da relaxação, os panos são liberados para recuperação. Medir a distância entre os dois pontos de referência após recuperação de 60 segundos (B) e 1 hora (C).

3. Colocar uma nova amostra no conjunto suspensor e fixar o tensiômetro no suspensor inferior, prender e carregar manualmente e descarregar a amostra de laço entre 0 a 5 libras por 4 ciclos.

Em seguida, esticar o laço até uma força tensora

específica e manter por 5 a 10 segundos, depois medir a nova distância entre os dois pontos de referência, registrado como comprimento (D). Estiramento de pano, $\% = 100 \times (D-A)/A$. A Figura 14 mostra um diagrama do conjunto suspensor.

5 Especificações de clientes exigem, freqüentemente que o crescimento em comprimento seja menor que 15% após 60 segundos e de 8% após 1 hora, que o crescimento em largura seja menor que 20% em 60 segundos e de 10% após 1 hora. Todos os entrelaçados compreendendo fibra de interpolímero de etileno/ α -olefina tiveram crescimento menor que a maioria das especificações industriais.

10 Tabela 19. Resultados de teste de estiramento e recuperação de acordo com ASTM D 2594

Sentido longitudinal		EXP	EXP	EXP	EXP	EXP	EXP	EXP	EXP	EXP	EXP	
		1-1	1-2	1-3	1-4	2-1	2-2	2-3	2-4	1-A	1-B	
Estiramento@carga de 5 libras		43,0	43,8	48,5	47,5	33,5	33,5	36	32,5	65	75	
15% de estiramento	Crescimento	60s	4,0	4,0	5,0	5,0	4,3	5,3	3	2,7	3,3	4,0
		1 h	2,3	2,5	3,3	3,3	2,8	3,3	1,3	2,5	1	1
Sentido transversal		EXP	EXP	EXP	EXP	EXP	EXP	EXP	EXP	EXP	EXP	
		1-1	1-2	1-3	1-4	2-1	2-2	2-3	2-4	1-A	1-B	
Estiramento@carga de 5 libras		73,3	74,8	77,0	74,5	78,5	88,5	91	99,5	66	62	
15% de estiramento	Crescimento	60s	5,3	5,5	6,3	6,3	5,8	7,0	3,7	3,8	4,0	4,5
		1 h	3,2	3,7	3,5	4,0	3,3	4,0	2,7	2,7	2	2

REIVINDICAÇÕES

1. Pano entrelaçado, caracterizado pelo fato de compreender: (A) um interpolímero de etileno/ α -olefina, sendo que o interpolímero de etileno/ α -olefina é um
5 interpolímero em blocos e tem uma ou ambas das seguintes características: (1) um índice médio de blocos maior que 0,1 e até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3; e (2) pelo menos uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C
10 quando fracionado usando TREF, caracterizada por ter um índice de blocos de pelo menos 0,5 e até cerca de 1; e (B) pelo menos um outro material; sendo que o pano tem menos que cerca de 5 por cento de encolhimento após lavagem de acordo com AATCC 135.
- 15 2. Pano entrelaçado, caracterizado pelo fato de compreender: (A) uma fibra compreendendo o produto de reação de pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina e pelo menos um agente reticulador, sendo que o interpolímero de etileno/ α -olefina é um interpolímero em
20 blocos e tem uma ou ambas das seguintes características: (1) um índice médio de blocos maior que 0,1 e até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3; e (2) pelo menos uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado usando
25 TREF, caracterizada por ter um índice de blocos de pelo menos 0,5 e até cerca de 1; e (B) pelo menos uma outra fibra compreendendo pelo menos um outro material; e o pano ter menos que cerca de 5 por cento de encolhimento após lavagem de acordo com AATCC 135.
- 30 3. Pano entrelaçado, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina se distinguir ainda por ter uma ou mais das seguintes características: (1) M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus
35 Celsius, e uma densidade, d , em grama/centímetro cúbico, sendo que os valores de T_m e d correspondem à relação: $T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$; ou (2) M_w/M_n de

cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e se distinguir por um calor de fusão, ΔH , em J/g, e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius, definida como a diferença de temperatura entre o pico de DSC máximo e o pico de CRYSTAF máximo, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm as seguintes relações: $\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81$ para ΔH maior que zero e até 130 J/g; $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ para ΔH maior que 130 J/g, sendo que se determina o pico de CRYSTAF usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico de CRYSTAF identificável, então a temperatura de CRYSTAF será de 30°C ; ou (3) uma recuperação elástica porcentual, R_e , em deformação de 300 por cento, e 1 ciclo, medida com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e tem uma densidade, d , em grama por centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de R_e e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ α -olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada: $R_e > 1481 - 1629(d)$; ou (4) uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado usando TREF, caracterizada por ter um conteúdo molar de comonômero de pelo menos 5 por cento, maior que aquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável tem os mesmos comonômeros e tem um índice de fusão, densidade, e conteúdo molar de comonômero (baseado em todo o polímero) dentro dos limites de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina; ou (5) um módulo de armazenamento a 25°C , $G'(25^\circ\text{C})$, e um módulo de armazenamento a 100°C , $G'(100^\circ\text{C})$, sendo que a razão $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ está na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 9:1.

4. Pano entrelaçado, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina se distinguir ainda por ter uma ou mais das seguintes características: (1) 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 grama/centímetro cúbico, sendo que os valores de T_m e d correspondem à relação: $T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$; ou (2) (2) M_w/M_n de
5 cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e se distinguir por um calor de fusão, ΔH , em J/g, e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius, definida como a diferença de temperatura entre o pico de DSC máximo e o pico de CRYSTAF máximo, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm as
10 seguintes relações: $\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81$ para ΔH maior que zero e até 130 J/g; $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ para ΔH maior que 130 J/g, sendo que se determina o pico de CRYSTAF usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico de CRYSTAF
15 identificável, então a temperatura de CRYSTAF será de 30°C ; ou (3) uma recuperação elástica porcentual, R_e , em deformação de 300 por cento, e 1 ciclo, medida com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e tem uma densidade, d , em grama por
20 centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de R_e e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ α -olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada: $R_e > 1481 - 1629(d)$; ou (4) uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado usando TREF, caracterizada por ter um conteúdo molar de
25 comonômero de pelo menos 5 por cento, maior que aquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável
30 tem os mesmos comonômeros e tem um índice de fusão, densidade, e conteúdo molar de comonômero (baseado em todo o polímero) dentro dos limites de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina; ou (5) um módulo de armazenamento a 25°C , $G'(25^\circ\text{C})$, e um módulo de
35 armazenamento a 100°C , $G'(100^\circ\text{C})$, sendo que a razão $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ está na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 9:1.

5. Pano entrelaçado, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de o outro material ser selecionado do grupo consistindo de celulose, algodão, fibra de linho, rami, raion, viscose, 5 cânhamo, lã, seda, linho, bambu, pelo de cabra angorá, poliéster, poliamida, polipropileno, e misturas dos mesmos.
6. Pano entrelaçado, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de 10 celulose compreender de cerca de 60 a cerca de 90 por cento em peso do pano.
7. Pano entrelaçado, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de 15 poliéster compreender pelo menos cerca de 80 por cento em peso do pano.
8. Pano entrelaçado, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de o 20 interpolímero de etileno/ α -olefina estar misturado com um outro polímero.
9. Pano entrelaçado, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de o 25 interpolímero de etileno/ α -olefina compreender de cerca de 2 por cento a cerca de 30 por cento em peso do pano.
10. Pano entrelaçado, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de ter 30 menos que cerca de 2 por cento de encolhimento após lavagem de acordo com AATCC 135.
11. Pano entrelaçado, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de o 35 interpolímero de etileno/ α -olefina ser distinguido por uma densidade de cerca de 0,865 a cerca de 0,92 g/cm³ (ASTM D 792) e um índice de fusão não-reticulada de cerca de 0,1 a cerca de 10 g/10 minutos.
12. Pano entrelaçado, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de o 40 crescimento nas direções longitudinal e transversal ser de cerca de 0,5 a cerca de 5% de acordo com ASTM D 2594.

13. Pano entrelaçado, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de ser capaz de ser fixado termicamente numa temperatura de 180°C ou abaixo enquanto se controla o tamanho.
- 5 14. Pano entrelaçado, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de poder ser esticado em duas dimensões.
15. Pano entrelaçado, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de ter
10 sido produzido usando um sistema de alimentador de ilhós.
16. Pano entrelaçado, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de usando um sistema de polias.
17. Pano entrelaçado, de acordo com qualquer uma das
15 reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de ser um pano entrelaçado circular.
18. Pano entrelaçado, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de ser um pano entrelaçado empenado.
- 20 19. Roupa, caracterizada pelo fato de compreender o pano conforme definido por qualquer uma das reivindicações de 1 a 4.
20. Fibra apropriada para artigos têxteis, caracterizada pelo fato de compreender um produto de reação de pelo
25 menos cerca de 1% de poliolefina de acordo com ASTM D629-99 e pelo menos um agente reticulador e a elongação até ruptura de filamento da dita fibra ser maior que cerca de 200% de acordo com ASTM D2653-01 (elongação em primeiro teste de ruptura de filamento), a fibra se caracterizar
30 ainda por ter (1) uma razão de carga elongação de 200%/carga em elongação de 100% maior ou igual a cerca de 1,5 de acordo com ASTM D2731-01 (sob força em elongação especificada na forma de fibra acabada); ou (2) um coeficiente médio de atrito menor ou igual a cerca de
35 0,8; ou tanto (1) como (2), e a poliolefina ser um interpolímero de etileno/ α -olefina, e o interpolímero de etileno/ α -olefina ser um interpolímero em blocos e ter um

ou ambas das seguintes características: (1) um índice médio de blocos maior que 0,1 e até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3; e (2) pelo menos uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado usando TREF, caracterizada por ter um índice de blocos de pelo menos 0,5 e até cerca de 1.

21. Fibra, de acordo com a reivindicação 20, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ser distinguido ainda por ter uma ou mais das seguintes características: (1) 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 grama/centímetro cúbico, sendo que os valores de T_m e d correspondem à relação: $T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$; ou (2) M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e se distinguir por um calor de fusão, ΔH , em J/g, e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius, definida como a diferença de temperatura entre o pico de DSC máximo e o pico de CRYSTAF máximo, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm as seguintes relações: $\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81$ para ΔH maior que zero e até 130 J/g; $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ para ΔH maior que 130 J/g, sendo que se determina o pico de CRYSTAF usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico de CRYSTAF identificável, então a temperatura de CRYSTAF será de 30°C; ou (3) uma recuperação elástica porcentual, R_e , em deformação de 300 por cento, e 1 ciclo, medida com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e tem uma densidade, d , em grama por centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de R_e e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ α -olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada: $R_e > 1481 - 1629(d)$; ou (4) uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado usando TREF, caracterizada por ter um conteúdo molar de comonômero de pelo menos 5 por cento, maior que aquele de

uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável tem os mesmos comonômeros e tem um índice de fusão, 5 densidade, e conteúdo molar de comonômero (baseado em todo o polímero) dentro dos limites de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina; ou (5) um módulo de armazenamento a 25°C, $G'(25^\circ\text{C})$, e um módulo de armazenamento a 100°C, $G'(100^\circ\text{C})$, sendo que a razão 10 $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ está na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 9:1.

22. Artigo entrelaçado empenado, caracterizado pelo fato de compreender uma ou mais das fibras conforme definidas por qualquer uma das reivindicações 20 e 21.

15 23. Artigo entrelaçado circular, caracterizado pelo fato de compreender uma ou mais das fibras conforme definidas por qualquer uma das reivindicações 20 e 21.

24. Pano entrelaçado, caracterizado pelo fato de compreender: (A) uma fibra reticulada compreendendo um 20 interpolímero de etileno/ α -olefina, sendo que interpolímero de etileno/ α -olefina é um interpolímero em blocos e tem uma ou ambas das seguintes características antes da reticulação: (1) um índice médio de blocos maior que 0,1 e até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso 25 molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3; e (2) pelo menos uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado usando TREF, caracterizada por ter um índice de blocos de pelo menos 0,5 e até cerca de 1; e (B) pelo menos uma outra fibra compreendendo um outro 30 material; e o pano ter o pano ter menos que cerca de 5 por cento de encolhimento após lavagem de acordo com AATCC 135.

25. Pano entrelaçado, de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ser distinguido ainda por ter uma ou mais das 35 seguintes características antes da reticulação: (1) M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de

5 fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em grama/centímetro cúbico, sendo que os valores de T_m e d correspondem à relação: $T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$; ou (2) M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e se
10 distinguir por um calor de fusão, ΔH , em J/g, e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius, definida como a diferença de temperatura entre o pico de DSC máximo e o pico de CRYSTAF máximo, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm as seguintes relações: $\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81$ para ΔH maior que zero e até 130 J/g; $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ para ΔH maior que 130 J/g, sendo que se determina o pico de CRYSTAF usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico de CRYSTAF identificável, então a temperatura de
15 CRYSTAF será de 30°C ; ou (3) uma recuperação elástica porcentual, R_e , em deformação de 300 por cento, e 1 ciclo, medida com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e tem uma densidade, d , em grama por centímetro cúbico, sendo que os valores
20 numéricos de R_e e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ α -olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada: $R_e > 1481 - 1629(d)$; ou (4) uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado usando TREF, caracterizada por ter um conteúdo
25 molar de comonômero de pelo menos 5 por cento, maior que aquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável tem os mesmos comonômeros e tem um
30 índice de fusão, densidade, e conteúdo molar de comonômero (baseado em todo o polímero) dentro dos limites de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina; ou (5) um módulo de armazenamento a 25°C , $G'(25^\circ\text{C})$, e um módulo de armazenamento a 100°C , $G'(100^\circ\text{C})$, sendo que a razão $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ está
35 na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 9:1.

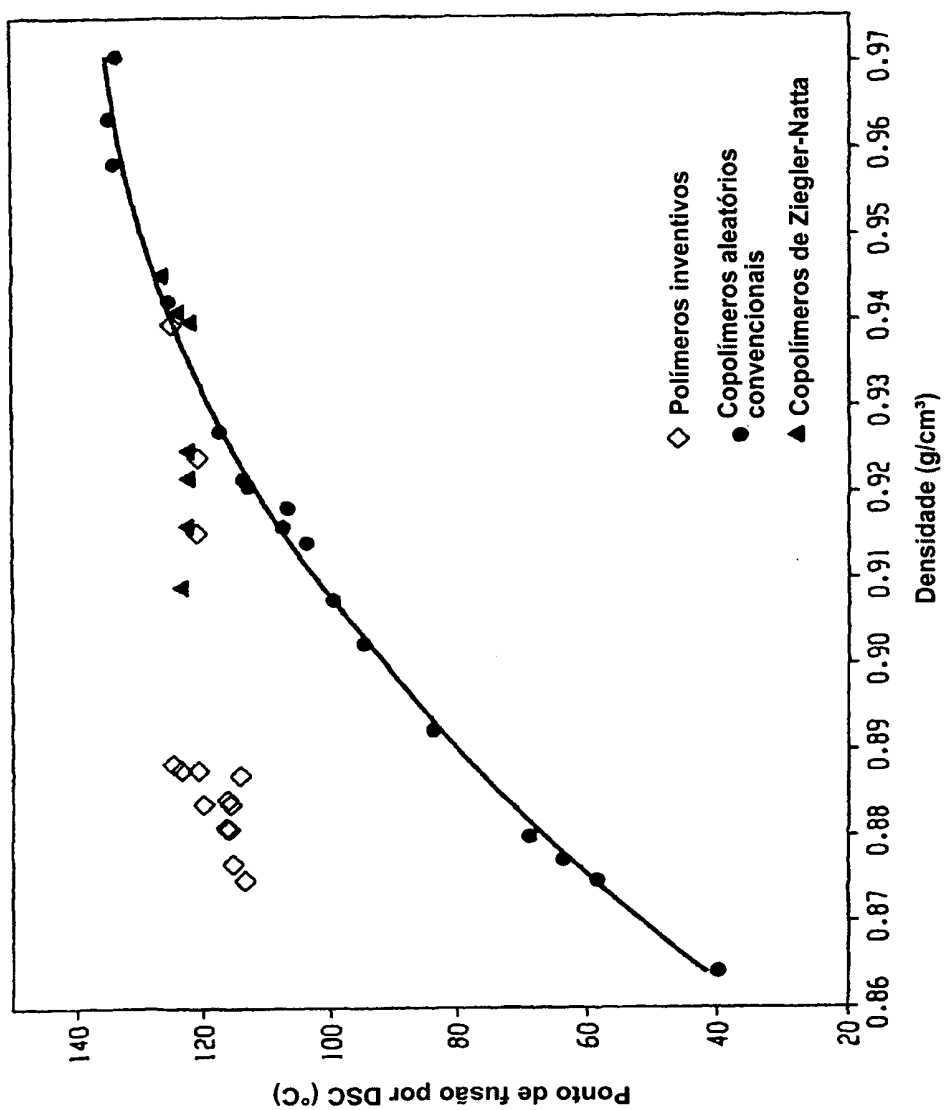


FIG.1

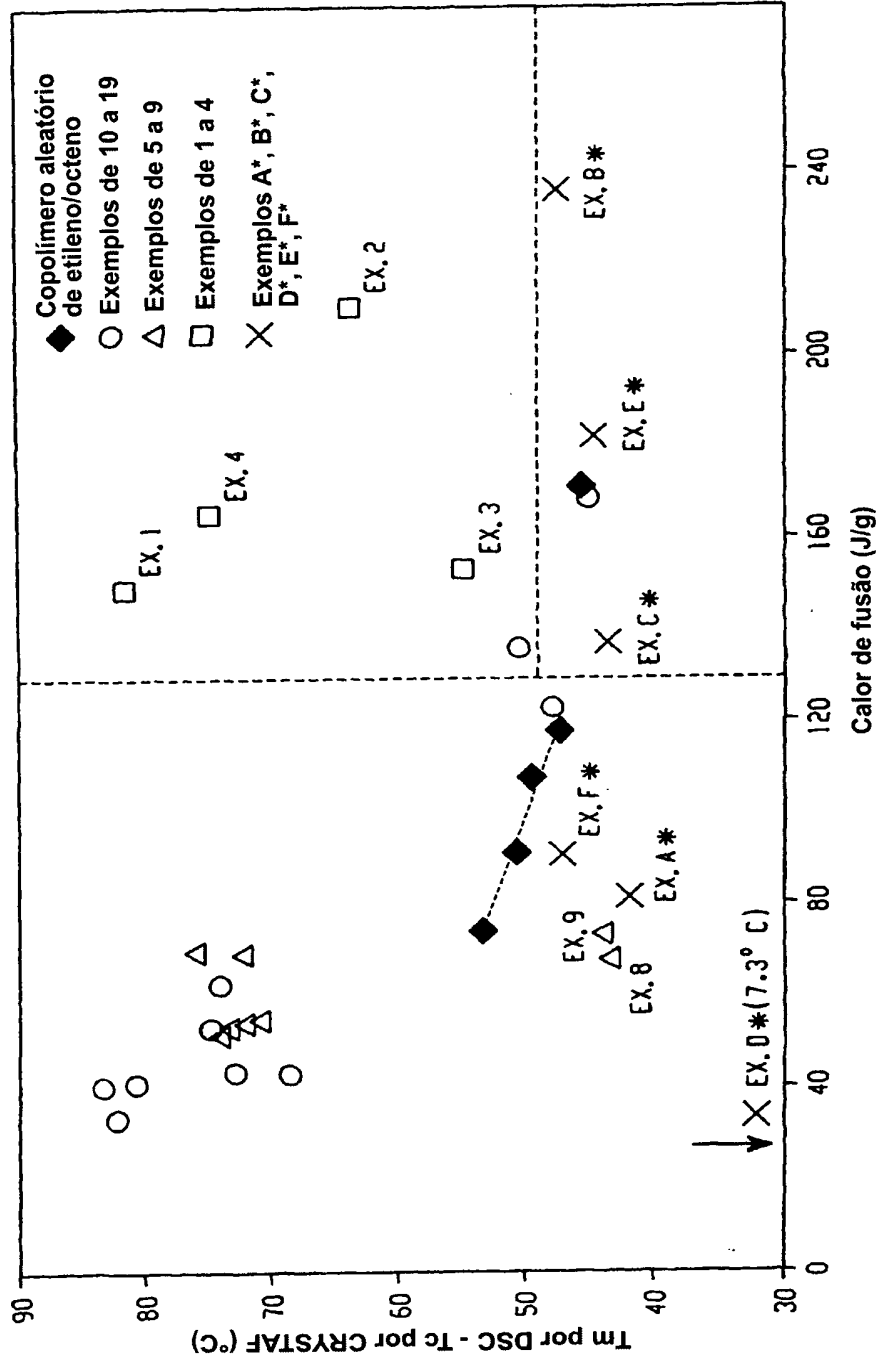


FIG.2

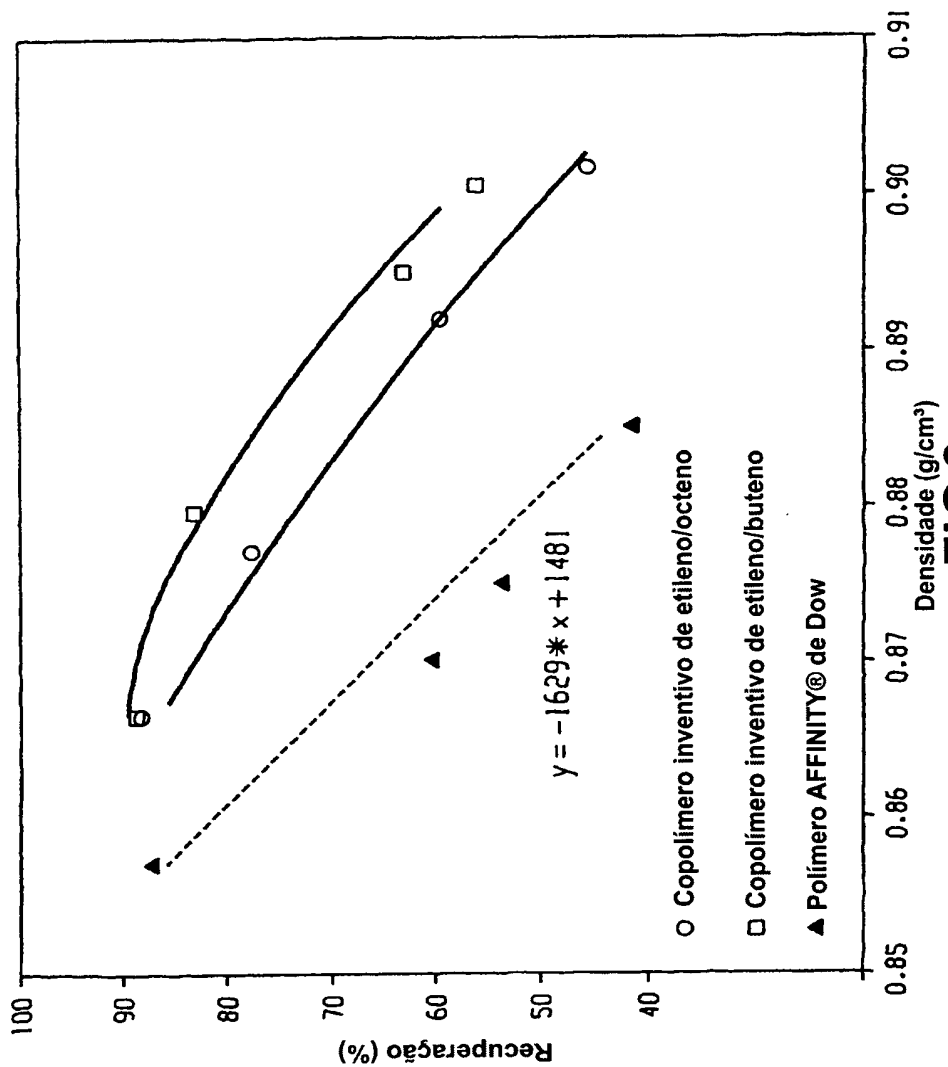


FIG.3

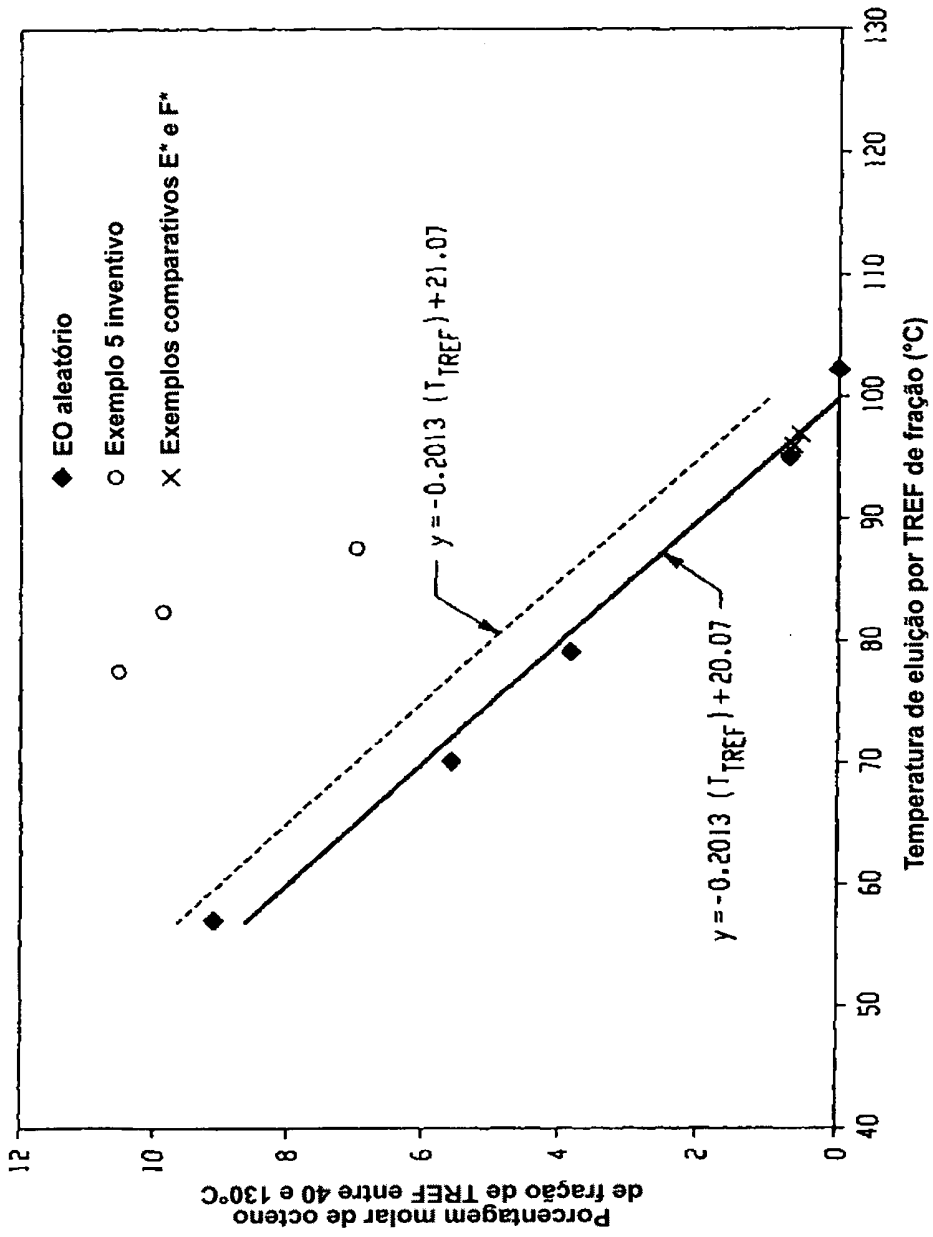


FIG.4

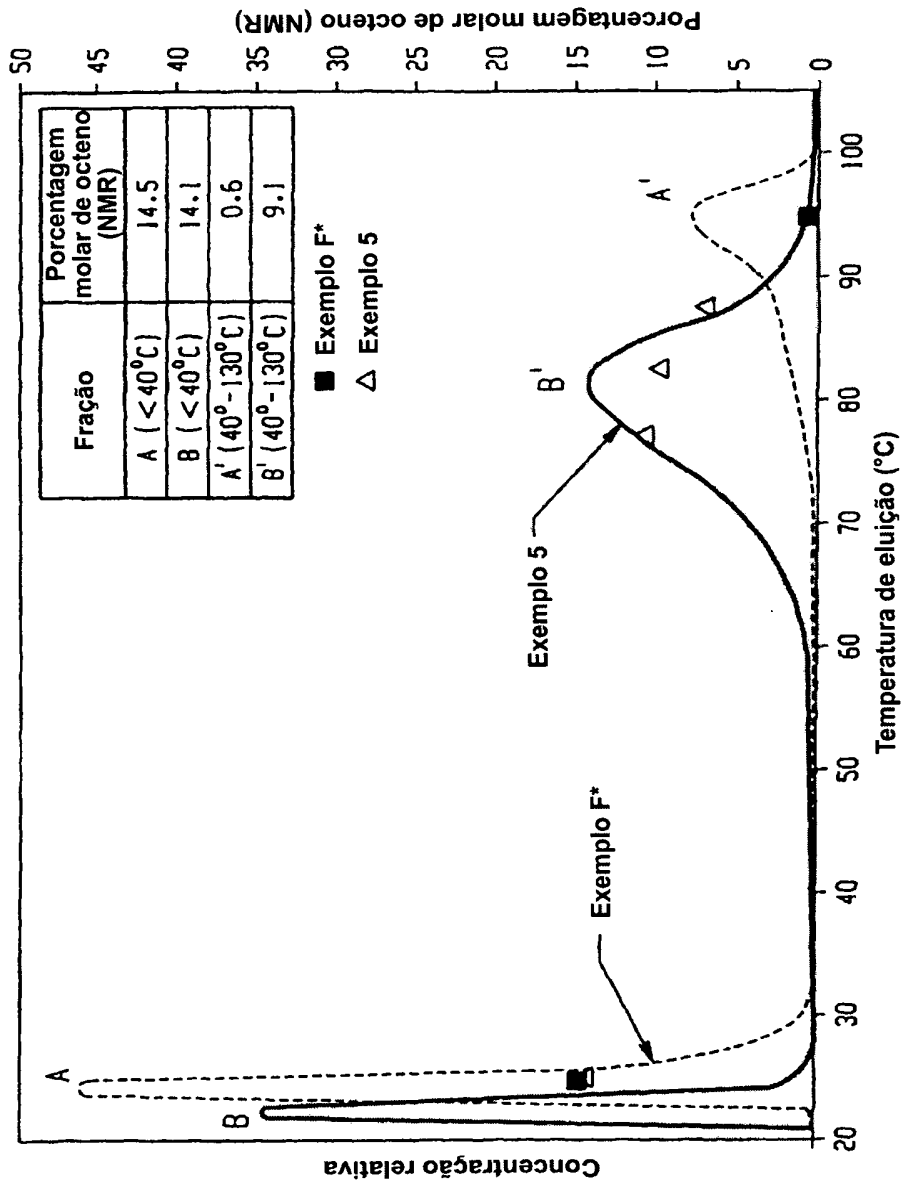


FIG.5

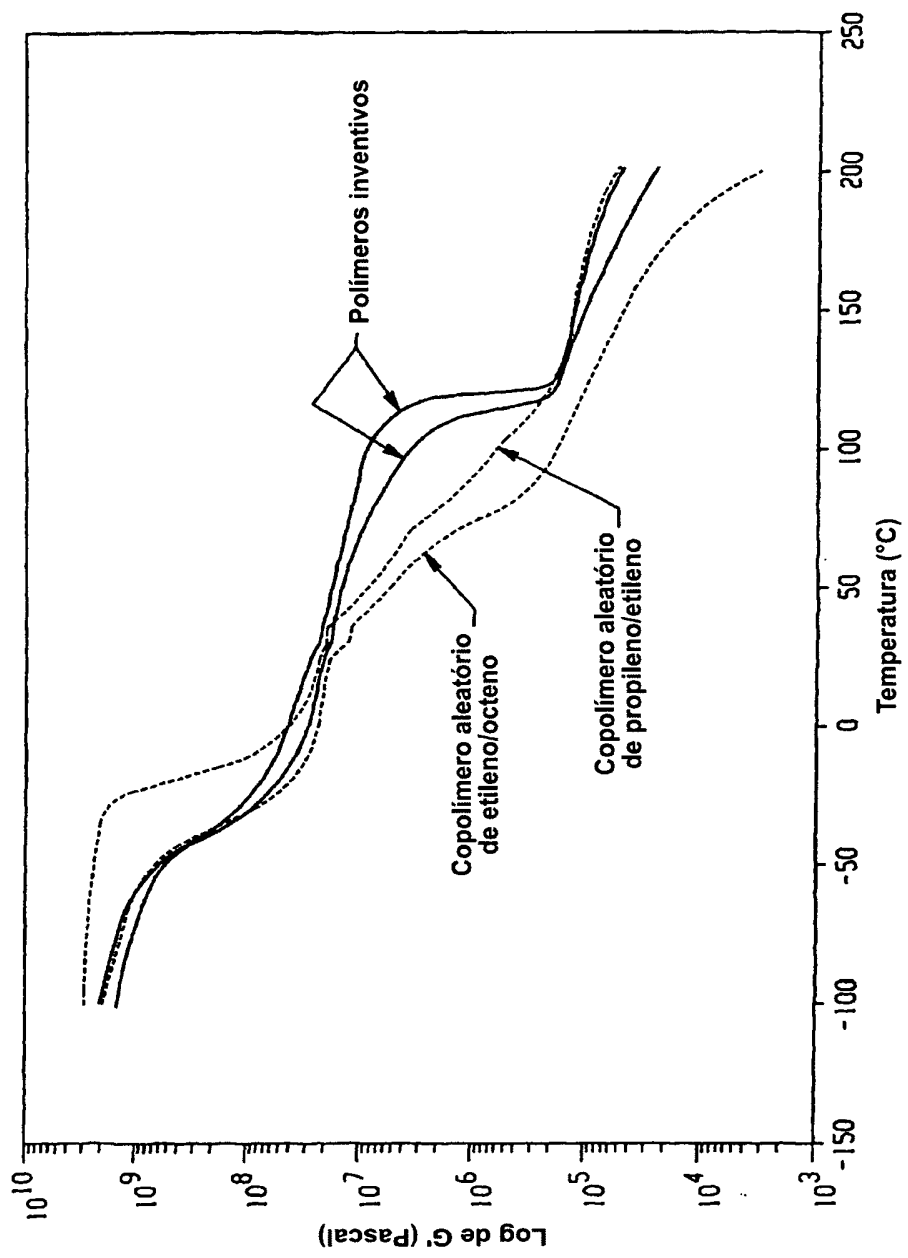


FIG.6

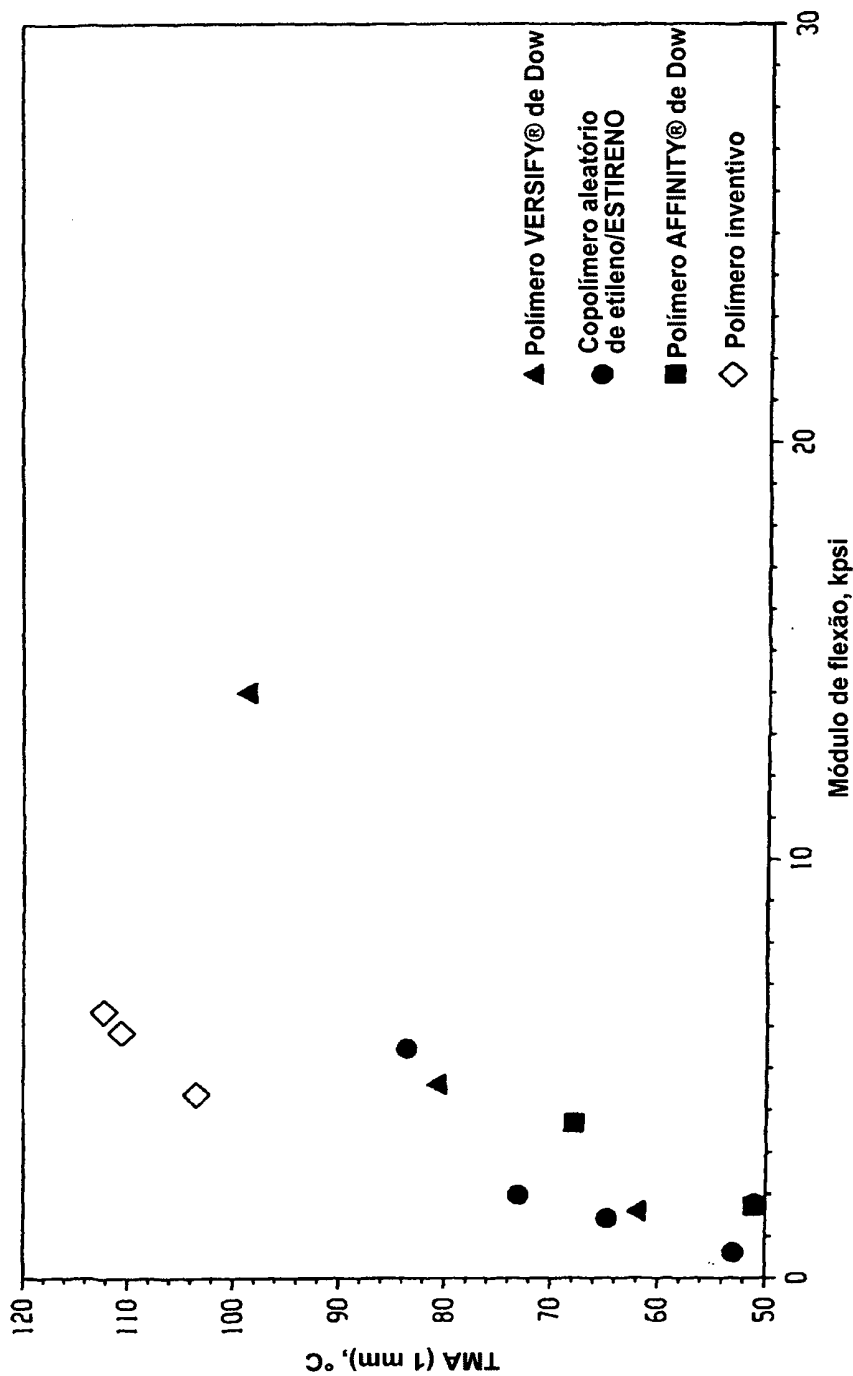


FIG.7

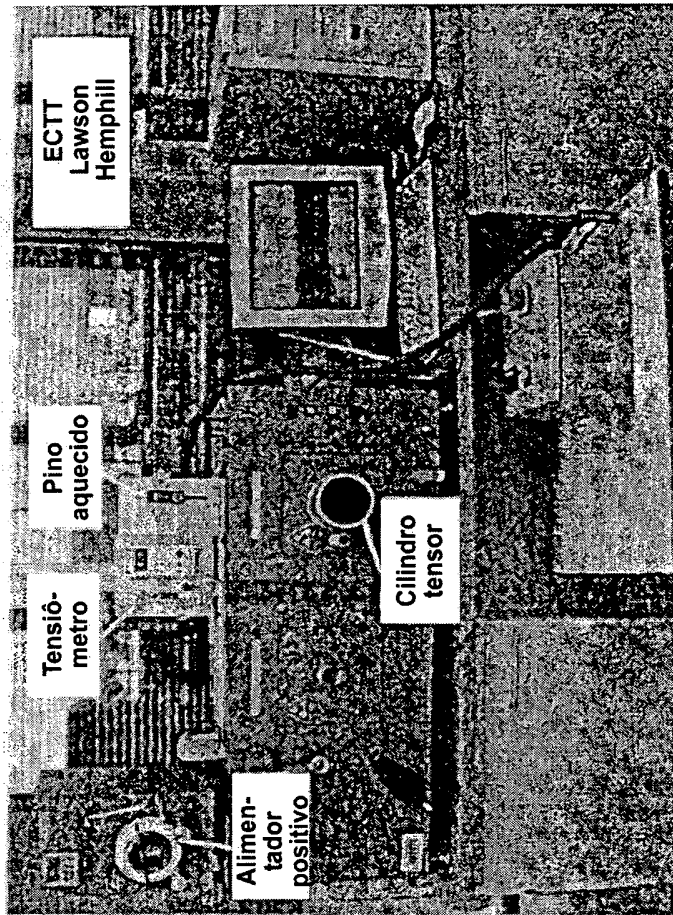


FIG.8

9/14

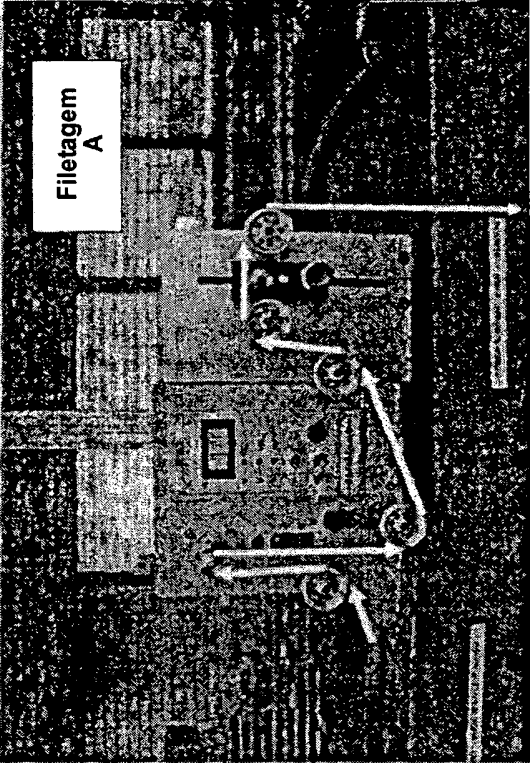


FIG.9

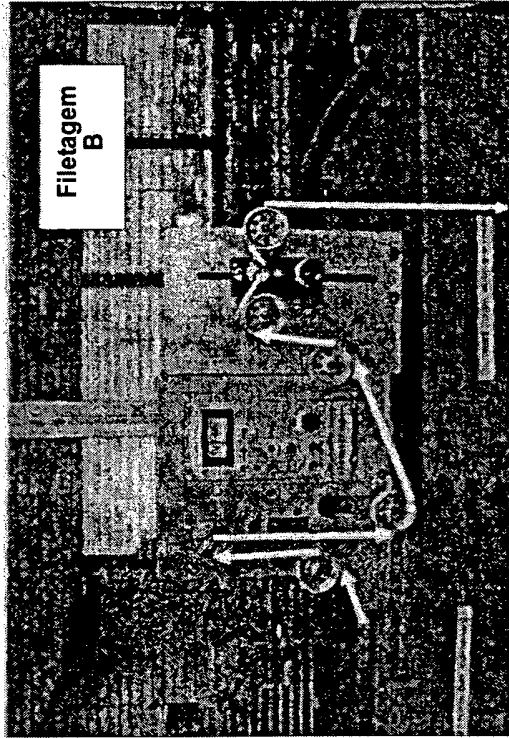


FIG.10

11/14

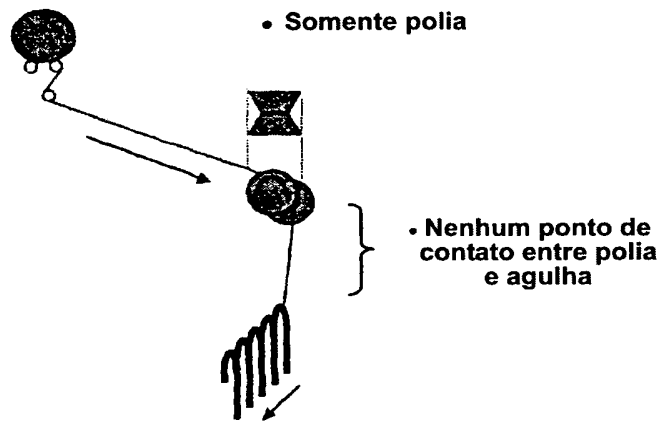


FIG.11

12/14

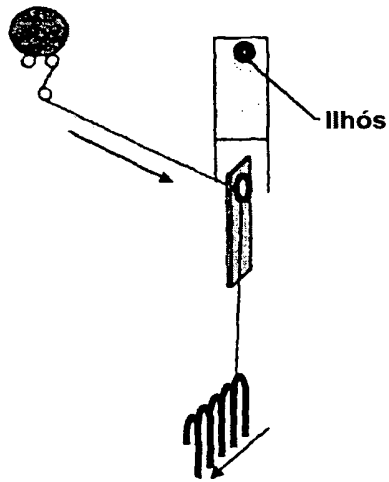


FIG.12

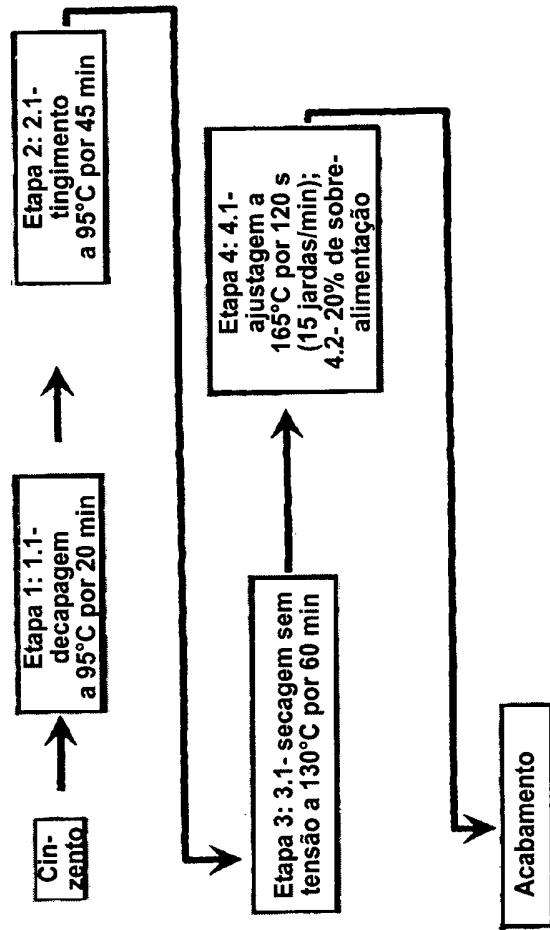


FIG.13

14/14

Conjunto susensor usado para ASTM D 2594

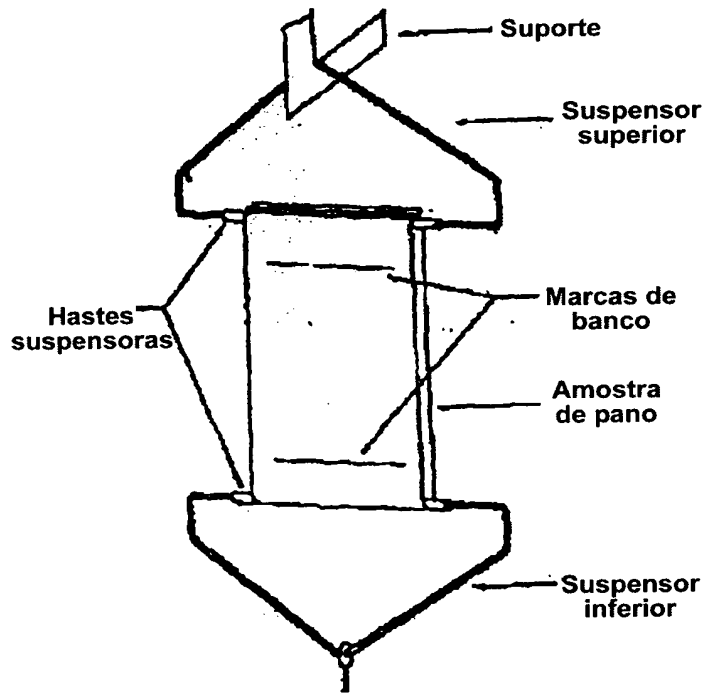


FIG.14

RESUMO

"PANO ENTRELAÇADO, ROUPA, FIBRA APROPRIADA PARA ARTIGOS TÊXTEIS, ARTIGO ENTRELAÇADO EMPENADO E ARTIGO ENTRELAÇADO CIRCULAR".

5 Foram descobertas agora composições de panos entrelaçados que têm, freqüentemente uma combinação balanceada de propriedades desejáveis. As ditas composições compreendem interpolímeros olefínicos em blocos. Estas composições permitem processabilidade melhorada quando são usadas
10 para fabricar panos entrelaçados.