

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

(21) **PI0802609-2 A2**

(22) Data de Depósito: 10/01/2008
(43) Data da Publicação: 30/08/2011
(RPI 2121)



(51) *Int.Cl.:*
D01F 6/46

(54) Título: **FIBRA, TECIDO, FIO, MÉTODO PARA PREPARO, DE UMA FIBRA OU TECIDO E COMPOSIÇÃO**

(30) Prioridade Unionista: 16/01/2007 US 11/654,349

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

(72) Inventor(es): Charles Diehl, Eddy I. Garcia-Meitin, Hong Peng, Hongyu Chen, Shih-Yaw Lai, Yuen-Yuen D. Chiu

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2008050720 de 10/01/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/089031 de 24/07/2008

(57) Resumo: FIBRA, TECIDO, FIO, MÉTODO PARA PREPARO DE UMA FIBRA OU TECIDO E COMPOSIÇÃO. Fibra que pode ser obtida de ou que compreende uma mistura de um polímero à base de propileno e de um interpolímero de etileno/ α -olefina definido por uma recuperação elástica, Re, a 300 por cento de deformação e 1 ciclo e uma densidade, d, em gramas/centímetro cúbico, sendo que a recuperação elástica e a densidade satisfazem a seguinte relação: $Re > 1481 - 1629(d)$. Tal interpolímero pode também ser definido por outras propriedades. As fibras preparadas com os mesmos possuem uma recuperação elástica relativamente alta e um coeficiente de atrito relativamente baixo. As fibras podem ser reticuladas, se desejado. Tecidos fiados, de malha ou não tecidos também podem ser fabricados com tais fibras.

"FIBRA, TECIDO, FIO, MÉTODO PARA PREPARO DE UMA FIBRA OU TECIDO E COMPOSIÇÃO".

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a fibras feitas de misturas
5 de copolímeros de etileno/ α -olefina, com pelo menos um polímero à base de propileno; métodos para fabricar as fibras; e a produtos feitos com tais fibras.

HISTÓRICO DA INVENÇÃO

A fibras são tipicamente classificadas de acordo com seu
10 diâmetro. Fibras monofilamentadas são geralmente definidas como tendo um diâmetro de fibra individual maior que cerca de 15 denier, geralmente maior que cerca de 30 denier por filamento. Fibras de denier fino geralmente referem-se a fibras com um diâmetro inferior a
15 cerca de 15 denier por filamento. Fibras de microdenier são geralmente definidas como fibras tendo menos de 100 microns de diâmetro. As fibras podem também ser classificadas de acordo com o processo de sua fabricação, tais como fibras monofilamentadas, de filamento fino
20 enrolado contínuo, fibra cardada ou de corte curto, fibras de fiação direta e fibras sopradas de fundido.

Fibras com excelente elasticidade são necessárias para a fabricação de uma variedade de tecidos que, por sua vez, são utilizados na fabricação de uma infinidade de artigos
25 duráveis, tais como trajes esportivos e estofamento de móveis. A elasticidade é uma característica de desempenho, sendo uma das medidas da capacidade de um tecido se adaptar ao corpo do usuário ou à estrutura de um artigo. Preferivelmente, o tecido deve manter perfeito
30 ajuste ao corpo ou ao artigo durante o uso repetido, estiramentos e contrações do corpo e outras temperaturas elevadas (tais como durante lavagem e secagem do tecido). As fibras são tipicamente caracterizadas como elásticas se tiverem uma recuperação elástica percentual alta (ou
35 seja, deformação permanente percentual) após aplicação de força de impulsão.

Em condições ideais, os materiais elásticos são

caracterizados por uma combinação de três propriedades importantes: (i) baixa deformação permanente percentual; (ii) baixa tensão ou carga na deformação e (iii) relaxamento percentual baixo sob tensão ou carga. Em
5 outras palavras, os materiais elásticos são caracterizados por apresentarem as seguintes propriedades: (i) necessidade de baixa tensão ou carga para estirar o material; (ii) nenhum ou baixo relaxamento de tensão ou descarga após o material ser estirado,
10 e (iii) alta ou completa recuperação às condições originais após o estiramento, impulsão ou deformação ser interrompido.

O spandex é um material elástico de poliuretano segmentado conhecido por exibir propriedades elásticas
15 quase ideais. Porém, o spandex tem custo proibitivo em muitas aplicações. Da mesma forma, o spandex exibe resistência ambiental insatisfatória ao ozônio, cloro e sob alta temperatura, especialmente na presença de umidade. Tais propriedades, especialmente a falta de
20 resistência ao cloro, tornam o spandex um material com desvantagens distintas em aplicações de vestuário, tais como trajes de banho e em roupas brancas que são desejavelmente lavados na presença de água sanitária (cloro).

25 Uma variedade de fibras e tecidos é fabricada com termoplásticos, tais como polipropileno, polietileno de baixa densidade altamente ramificado (LDPE) tipicamente fabricado num processo de polimerização sob alta pressão, polietileno linear heterogeneamente ramificado (ex:
30 polietileno linear de baixa densidade fabricado com catalisador Ziegler), misturas de polipropileno e polietileno linear heterogeneamente ramificado, misturas de polietileno linear heterogeneamente ramificado e copolímeros de etileno/álcool vinílico.

35 Apesar dos avanços no estado da técnica, existe uma necessidade contínua de fibras elásticas à base de poliolefina que sejam macias e elásticas, conformando-se

ao movimento do corpo. Preferivelmente, tais fibras deveriam ter recuperação elástica relativamente alta e poderiam ser preparadas com rendimento relativamente alto. Além disso, seria desejável formar fibras que não
 5 exigissem etapas de processamento trabalhosas, mas que pudessem prover tecidos macios e confortáveis que não fossem pegajosos.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

As necessidades anteriormente citadas são atendidas
 10 através de diversos aspectos da invenção. Em um aspecto, a invenção refere-se a uma fibra que pode ser obtida de ou que compreende uma mistura de pelo menos um polímero à base de propileno e pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina, sendo que o interpolímero de
 15 etileno/ α -olefina é caracterizado por uma ou mais das seguintes propriedades antes da reticulação:

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

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

(b) um M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, sendo caracterizado por um calor de fusão, ΔH em J/g e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius definidos como a
 25 diferença de temperatura entre o pico DSC mais alto e o pico CRYSTAF mais alto, onde os valores numéricos de ΔT e ΔH possuem as seguintes relações:

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ maior que zero e até } 130 \text{ J/g,}$$

30 $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ para ΔH maior que 130 J/g,

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

35 (c) possui uma recuperação elástica, R_e , a 300 por cento de deformação e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e

possui uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos de Re e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ α -olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada:

5 $Re > 1481 - 1629(d)$; ou

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

(e) possui 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 relação de $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ é de cerca de 1:1 a cerca de 10:1;

20 (f) possui uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada utilizando TREF, sendo que a fração possui um índice de bloco de pelo menos 0,5 e de cerca de até 1 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n maior que cerca de 1,3;

25 (g) possui um índice médio de bloco maior que zero e de cerca de até 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3.

Em outro aspecto, a invenção refere-se a uma fibra que pode ser obtida de ou que compreende uma mistura de pelo menos um polímero à base de propileno e pelo menos um interpolímero de etileno e α -olefina C_3 - C_{20} , sendo que o interpolímero possui uma densidade de cerca de 0,860 g/cc a cerca de 0,895 g/cc e uma deformação permanente à compressão a 70°C inferior a cerca de 70%. Em algumas concretizações, a deformação permanente à compressão é inferior a cerca de 60%, inferior a cerca de 50%, inferior a cerca de 40% ou inferior a cerca de 30%.

Em algumas concretizações, o interpolímero satisfaz a seguinte relação:

Re > 1491 - 1629(d); ou

Re > 1501 - 1629(d); ou

5 Re > 1511 - 1629(d).

Em outras concretizações, o interpolímero possui um índice de fusão de cerca de 0,1 a cerca de 2000 g/10 minutos, de cerca de 1 a cerca de 1500 g/10 minutos, de cerca de 2 a cerca de 1000g/10 minutos, de cerca de 5 a
10 cerca de 500g/10 minutos medido de acordo com ASTM D-1238, Condição 190°C/2,16kg. Em algumas concretizações, o interpolímero de etileno/ α -olefina possui um Mw/Mn de 1,7 a 3,5 e é um copolímero em bloco aleatório compreendendo pelo menos um bloco duro e pelo menos um bloco mole.
15 Preferivelmente, o interpolímero de etileno/ α -olefina possui uma densidade na faixa de cerca de 0,86 a cerca de 0,96 g/cc ou de cerca de 0,86 a cerca de 0,92 g/cc.

O termo " α -olefina" é "interpolímero de etileno/ α -olefina" ou "interpolímero de etileno/ α -olefina-dieno"
20 refere-se, na presente invenção, a α -olefinas C₃ e superiores. Em algumas concretizações, a α -olefina é estireno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, 1-deceno ou uma combinação dos mesmos e o dieno é norborneno, 1,5-hexadieno ou uma combinação.

25 A fibra é elástica ou inelástica. Às vezes, a fibra é reticulada. Em algumas concretizações, a fibra é reticulada através de irradiação fotônica, irradiação de feixe eletrônico ou um agente reticulador. Em algumas concretizações, a porcentagem de polímero reticulado é de
30 pelo menos 20 por cento, tal como de cerca de 20 por cento a cerca de 80 ou de cerca de 35 por cento a cerca de 50 por cento, conforme medido pela porcentagem em peso dos géis formados. Às vezes, a fibra é uma fibra bicomponente. A fibra bicomponente possui uma estrutura
35 bainha-núcleo; uma estrutura de ilhas no mar; uma estrutura lado a lado; uma estrutura matriz-fibrila; ou uma estrutura de torta segmentada. A fibra pode ser uma

fibra cardada ou uma fibra aglomerada. Em algumas concretizações, a fibra possui coeficiente de atrito inferior a cerca de 1,2, onde o interpolímero não é misturado com nenhuma carga.

5 Em algumas concretizações, a fibra possui um diâmetro na faixa de cerca de 0,1 denier a cerca de 1000 denier e o interpolímero possui um índice de fusão de cerca de 0,5 a cerca de 2000 e uma densidade de cerca de 0,865 g/cc a cerca de 0,955 g/cc. Em outras concretizações, a fibra
10 possui um diâmetro na faixa de cerca de 0,1 denier e o interpolímero possui um índice de fusão de cerca de 1 a cerca de 2000 e uma densidade de cerca de 0,865 g/cc a cerca de 0,955 g/cc. Em outras concretizações ainda, a fibra possui um diâmetro na faixa de cerca de 0,1 denier
15 a cerca de 1000 denier e o interpolímero possui um índice de fusão de cerca de 3 a cerca de 1000 e uma densidade de cerca de 0,865g/cc a cerca de 0,955 g/cc.

Em outro aspecto ainda, a invenção refere-se a um tecido compreendendo as fibras feitas de acordo com diversas
20 concretizações da invenção. Os tecidos podem ser fabricados por fiação direta; sopragem de fundido; fiação sob gel; fiação sob solução, etc. Os tecidos podem ser elásticos ou inelásticos, fiados, não-tecidos ou de malha. Em algumas concretizações, os tecidos possuem uma
25 recuperação percentual MD de pelo menos 50 por cento a 100 por cento de deformação.

Em outro aspecto ainda, a invenção refere-se a uma manta ou fio cardado compreendendo as fibras preparadas de acordo com diversas concretizações da invenção. O fio
30 pode ser revestido ou não revestido. Quando revestido, pode ser revestido com fios de algodão ou fios de náilon. Em outro aspecto ainda, a invenção refere-se a um método para fabricar as fibras. O método compreende (a) fundir pelo menos uma mistura de pelo menos um polímero à base
35 de propileno e pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina (conforme aqui descrito); e extrudar a mistura numa fibra. A fibra pode ser formada através de fiação de

fundido; fiação direta; sopragem de fundido, etc. Em algumas concretizações, o tecido formado das fibras é substancialmente livre de cordoalha/aglomerado de fibras ("roping"). Preferivelmente, a fibra é estirada abaixo da
5 temperatura de pico de fusão do interpolímero.

Aspectos adicionais da invenção e características e propriedades de diversas concretizações serão evidentes com base na descrição a seguir.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

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

15 A Figura 2 mostra gráficos de DSC-CRYSTAF delta como função de Entalpia de Fusão DSC para diversos polímeros. Os losangos representam copolímeros de etileno/octeno aleatórios; os quadrados representam exemplos de polímero de 1-4; os triângulos representam os exemplos de polímero de 5-9; e os círculos representam os Exemplos de polímero de 10-19. Os símbolos "X" representam os Exemplos de polímero A*-F*;
20

A Figura 3 mostra o efeito de densidade sobre a recuperação elástica para películas não orientadas feitas de interpolímeros da invenção (representados pelos quadrados e círculos) e copolímeros tradicionais (representados pelos triângulos que são os diversos polímeros AFFINITY® (The Dow Chemical Company). Os quadrados representam os copolímeros de etileno/buteno da invenções, e os círculos representam os copolímeros de etileno/octeno da invenção;
25
30

A Figura 4 é um gráfico de teor de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno TREF fracionado versus temperatura de eluição TREF da fração para o polímero do Exemplo 5 (representado pelos círculos) e os polímeros comparativos E* e F* (representados pelos símbolos "X"). Os losangos representam os copolímeros de etileno/octeno
35

aleatórios tradicionais;

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

A Figura 6 é um gráfico do log de módulo de armazenamento como função de temperatura para copolímero de etileno/1-octeno comparativo (curva 2) e copolímero de propileno/etileno (curva 3) e para os copolímeros em bloco de etileno/1-octeno da invenção feitos com diferentes quantidades de agente de translado de cadeia (curvas 1);

A Figura 7 mostra um gráfico de TMA (1mm) versus módulo de flexão para alguns polímeros da invenções (representados pelos losangos) em comparação com alguns polímeros conhecidos. Os triângulos representam diversos polímeros VERSIFY® (The Dow Chemical Company); os círculos representam diversos copolímeros de etileno/estireno aleatórios; e os quadrados representam os diversos polímeros AFFINITY® (The Dow Chemical Company);

A Figura 8 é um gráfico da fração molar de log natural de etileno para copolímeros de etileno/ α -olefina aleatório como uma função da inversão da temperatura de fusão de pico DSC ou temperatura de pico ATREF. Os quadrados preenchidos representam pontos de dados obtidos de copolímeros de etileno/ α -olefina aleatórios homogeneamente ramificados em ATREF; e os quadrados abertos representam pontos de dados obtidos de copolímeros de etileno/ α -olefina aleatórios homogeneamente ramificados em DSC. "P" é a fração molar de etileno; "T" é a temperatura em Kelvin;

A Figura 9 é um gráfico construído com base na equação de Flory para copolímeros de etileno/ α -olefina aleatórios para ilustrar a definição de "índice de bloco". "A"

representa copolímero aleatório total, perfeito; "B" representa um "segmento duro" puro; e "C" representa o copolímero em bloco total, perfeito tendo o mesmo teor de comonômero de "A"; A, B e C definem uma área triangular dentro da qual se situam a maioria das frações TREF;

5 A Figura 10 é uma vista esquemática do aparelho para medir os coeficientes de atrito dinâmico;

A Figura 11 mostra a resposta termomecânica dinâmica do Polímero do Exemplo 19A, Exemplo 19B, Exemplo 19K e

10 Exemplo 19L de polímero reticulado. A curva identificada como "19A" representa o Polímero do Exemplo 19A; a curva identificada como "19B" representa o Polímero do Exemplo 19B; a curva identificada como "19K" representa uma resina AFFINITY ®EG8100 (The Dow Chemical Company); a

15 curva identificada como "19L" representa um produto comercial de fibras XLA® de 40 denier (The Dow Chemical Company);

A Figura 12 é uma vista esquemática da montagem de tensão de desenrolamento final;

20 A Figura 13 mostra o comportamento de desenrolamento final de fibras dos exemplos da invenção e comparativos após: a). armazenamento a 21°C por 1 dia; e b). armazenamento a 40°C por 12 horas. A unidade para "tensão unwind" é grama-força;

25 A Figura 14 é uma vista esquemática mostrando a montagem do sistema de aspirador/tela móvel utilizado em algumas concretizações da invenção;

A Figura 15 mostra fotos de diversas mantas obtidas nos exemplos de não-tecidos. A é uma foto mostrando o tecido

30 feito com o Polímero do Exemplo 19I; B é uma foto mostrando o tecido feito com o Polímero do Exemplo 19O; e C é uma foto mostrando o tecido feito com o Polímero do Exemplo 19N;

A Figura 16 mostra a deformação imediata de várias fibras com teste de histerese a 100 por cento de deformação;

35 A Figura 17 mostra a carga retida a 60% de deformação para várias fibras com teste de histerese a 100% de

deformação;

A Figura 18 mostra o comportamento térmico DSC da Fibra 1, Fibra 4, e Fibra 5;

A Figura 19 mostra o comportamento de resfriamento DSC da
5 Fibra 1, Fibra 4 e Fibra 5;

A Figura 20 mostra a resposta termomecânica dinâmica da Fibra 1 CL, Fibra 4 CL e Fibra 5CL;

A Figura 21 mostra uma imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) aumentada em cerca de 3000x de uma
10 amostra da Fibra 4 cortada perpendicularmente;

A Figura 22 mostra uma imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) aumentada em cerca de 3000x de uma amostra da Fibra 4 cortada longitudinalmente;

A Figura 23 mostra uma imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) aumentada em cerca de 30000x da
15 amostra mostrada na Figura 21;

A Figura 24 mostra uma imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) aumentada em cerca de 30000x da amostra mostrada na Figura 22;

20 A Figura 25 mostra uma imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) aumentada em cerca de 30000x de uma amostra da Fibra 4 a nível de superfície;

A Figura 26 mostra uma imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) aumentada em cerca de 30000x de uma
25 amostra da Fibra 4 no nível central;

A Figura 27 mostra uma imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) aumentada em cerca de 30000x de uma amostra da Fibra 5 cortada perpendicularmente;

A Figura 28 mostra uma imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) aumentada em cerca de 30000x de uma
30 amostra da Fibra 5 cortada longitudinalmente;

A Figura 29 mostra um gráfico de Resistência de Fundido vs. Estirabilidade para duas composições poliméricas;

A Figura 30 mostra uma fibra feita com o Exemplo 20 após
35 o teste de resistência à abrasão;

A Figura 31 mostra uma fibra feita com uma mistura do Exemplo 20 e polipropileno após o teste de resistência à

abrasão; e

A Figura 32 mostra os resultados de teste de TMA para três fibras.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

5 Definições Gerais

"Fibra" significa um material no qual a relação de comprimento para diâmetro é superior a cerca de 10. A fibra é tipicamente classificada de acordo com seu diâmetro. A fibra filamentada é geralmente definida como tendo um diâmetro individual de fibra superior a cerca de 15 denier, geralmente superior a cerca de 30 denier por filamento. A fibra de denier fino geralmente refere-se a uma fibra com um diâmetro inferior a cerca de 15 denier por filamento. A fibras microdenier é geralmente definida como um diâmetro inferior a cerca de denier de 100 microns por filamento.

"Fibra filamentada" ou "fibra monofilamentada" significa um filamento de material de comprimento indefinido (ou seja, não predeterminado), ao contrário de uma "fibra cardada" que é um filamento descontínuo de material de comprimento definido (ou seja, um filamento que foi cortado ou de outra forma dividido em segmentos de um comprimento predeterminado).

"Elástico" significa que uma fibra pode se recuperar em cerca de pelo menos 50 por cento de seu comprimento esticado após a primeira puxada e após a quarta a 100% de deformação (comprimento dobrado). Elasticidade pode também ser descrita pela "deformação permanente" da fibra. Deformação permanente é o oposto de elasticidade. Uma fibra é esticada até certo ponto e posteriormente retornada à sua posição original antes do esticamento e então novamente esticada. O ponto no qual a fibra começa a puxar uma carga é designado como deformação permanente percentual. "Materiais elásticos" também são designados no estado da técnica como "elastômeros" e "elastoméricos". O material elástico (às vezes designado como um artigo elástico) inclui o polímero ou a própria

mistura de polímeros, bem como, porém não limitado ao polímero ou à mistura de polímero na forma de uma fibra, película, tira, fita, cinta, folha, revestimento, moldagem e similares. O material elástico preferido é
5 fibra. O material elástico pode ser curado ou não curado, radiado ou não-radiado, e/ou reticulado ou não-reticulado.

"Material não elástico" significa um material, como por exemplo, uma fibra, que é não elástica conforme acima
10 definido.

"Substancialmente reticulado" e termos similares significam que o polímero ou a mistura de polímeros, moldados ou na forma de um artigo, apresenta extraíveis de xileno com porcentagem em peso igual ou inferior a 70
15 (ou seja, igual ou superior a 30 por cento em peso de teor de gel), preferivelmente igual ou inferior a 40% em peso (ou seja, igual ou superior a 60 por cento em peso de teor de gel). Os extraíveis em xileno (e o teor de gel) são determinados de acordo com ASTM D-2765.

20 "Fibra homofilamentada" significa uma fibra que possui uma região ou domínio polimérico único, e que não possui nenhuma outra região polimérica distinta (como acontece com as fibras bicomponente).

"Fibra bicomponente" significa uma fibra que possui duas
25 ou mais regiões ou domínios poliméricos distintos(as). As fibras bicomponente são também conhecidas como fibras conjugadas ou multicomponente. Os polímeros são geralmente diferentes um do outro, embora dois ou mais componentes possam compreender o mesmo polímero. Os
30 polímeros são dispostos em zonas substancialmente distintas através da seção transversal da fibra bicomponente e, geralmente, estendem-se continuamente no sentido do comprimento da fibra bicomponente. A configuração de uma fibra bicomponente pode ser, por
35 exemplo, uma disposição bainha/núcleo (na qual um polímero é contornado por outro), uma disposição lado a lado, uma disposição de "torta" ou uma disposição de

"ilhas no mar". As fibras bicomponente são ainda descritas nas patentes americanas Nos. 6.225.243; 6.140.442; 5.382.400; 5.336.552 e 5.108.820.

"Fibras sopradas de fundido" são fibras formadas por extrusão de uma composição polimérica termoplástica fundida através de uma pluralidade de capilares de matriz finos e geralmente circulares, na forma de fios ou filamentos fundidos, convergindo-se correntes de gás a alta velocidade (por exemplo, ar), que funcionam para atenuar os fios ou filamentos a diâmetros reduzidos. Em seguida, os filamentos ou fios são transportados pelas correntes de gás a alta velocidade e depositados sobre uma superfície de coleta para formar uma manta de fibras aleatoriamente dispersas, com diâmetros médios geralmente inferiores a 10 microns.

"Fibras fiadas de fundido" são fibras formadas fundindo-se pelo menos um polímero e então estirando-se a fibra no fundido até um diâmetro (ou outro formato transversal) inferior ao diâmetro (ou outro formato transversal) da matriz.

"Fibras de fiação direta" são fibras formadas mediante extrusão de uma composição polimérica termoplástica fundida como filamentos através de uma pluralidade de capilares de matriz finos e geralmente circulares de um dispensador. O diâmetro dos filamentos extrudados é rapidamente reduzido e, em seguida os filamentos são depositados sobre uma superfície de coleta para formar uma manta de fibras aleatoriamente dispersas com diâmetros médios geralmente entre cerca de 7 e cerca de 30 microns.

O termo "não tecido" significa uma manta ou tecido tendo uma estrutura de fibras ou fios individuais que são aleatoriamente intercalados, porém não de uma maneira identificável como no caso de um tecido de malha. A fibra elástica de acordo com concretizações da presente invenção pode ser empregada para preparar estruturas não-tecidos, bem como estruturas de compósito compreendendo

não-tecido elástico em combinação com materiais não-elásticos.

"Fio" significa uma extensão contínua de filamentos trançados ou de outra forma entrelaçados que podem ser
5 usados na manufatura de tecidos fiados ou de malha e outros artigos. O fio pode ser revestido ou não revestido. O fio revestido é um fio pelo menos parcialmente envolto dentro de uma cobertura externa de outra fibra ou material, tipicamente uma fibra natural
10 tal como algodão ou lã.

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

"Polímero à base de propileno" significa um composto polimérico compreendendo pelo menos 50% em peso de propileno.

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

O termo "interpolímero de etileno/ α -olefina" geralmente
30 refere-se a polímeros compreendendo etileno e uma α -olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Preferivelmente, etileno compreende a maior parte da fração molar do polímero total, ou seja, o etileno compreende pelo menos cerca de 50 moles por cento do
35 polímero total. Mais preferivelmente, etileno compreende pelo menos cerca de 60 moles por cento, pelo menos cerca de 70 moles por cento, ou pelo menos cerca de 80 moles

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

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



onde n é pelo menos 1, preferivelmente um número inteiro maior que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ou maior. "A" representa um bloco ou
35 segmento duro e "B" representa um bloco ou segmento mole. Preferivelmente, As e Bs são ligados de forma substancialmente linear, ao contrário de uma forma

substancialmente ramificada ou substancialmente na forma de estrela. Em outras concretizações, os blocos A e os blocos B são aleatoriamente distribuídos ao longo da cadeia polimérica. Em outras palavras, os copolímeros em
5 bloco geralmente não possuem uma estrutura como segue:

AAA - AA-BBB - BB

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

Os polímeros em multibloco compreendem tipicamente diversas quantidades de segmentos "duros" e "moles". Segmentos "duros" referem-se a blocos de unidades
20 polimerizadas em que o etileno está presente numa quantidade maior que cerca de 95 por cento em peso, e preferivelmente maior que cerca de 98 por cento em peso, com base no peso do polímero. Em outras palavras, o teor de comonômero (teor de monômeros que não etileno) nos
25 segmentos duros é inferior a cerca de 5 por cento em peso, e preferivelmente inferior a cerca de 2 por cento em peso, com base no peso do polímero. Em algumas concretizações, os segmentos duros compreendem todo ou substancialmente todo o etileno. Segmentos "moles", por
30 outro lado, referem-se a blocos de unidades polimerizadas em que o teor de comonômero (teor de monômeros que não etileno) é maior que cerca de 5 por cento em peso, preferivelmente maior que cerca de 8 por cento em peso, maior que cerca de 10 por cento em peso ou maior que
35 cerca de 15 por cento em peso, com base no peso do polímero. Em algumas concretizações, o teor de comonômero nos segmentos moles pode ser maior que cerca de 20 por

cento em peso, maior que cerca de 25 por cento em peso, 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
5 que cerca de 50 por cento em peso, ou maior que cerca de 60 por cento em peso.

Os segmentos moles podem estar freqüentemente presentes num interpolímero em bloco de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 99 por cento em peso do peso total do
10 interpolímero em bloco, 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 por cento em peso a cerca de 85 por cento em peso, de cerca de 20 por cento em peso a cerca de 80
15 por cento em peso, de cerca de 25 por cento em peso a cerca de 75 por cento em peso, de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 70 por cento em peso, de cerca de 35 por cento em peso a cerca de 65 por cento em peso, de cerca de 40 por cento em peso a cerca de 60 por cento em
20 peso, ou de cerca de 45 por cento em peso a cerca de 55 por cento em peso do peso total do interpolímero em bloco. Ao contrário, os segmentos duros podem estar presentes em faixas similares. A porcentagem em peso de segmento mole e a porcentagem em peso de segmento duro
25 pode ser calculada com base nos dados obtidos de DSC ou NMR. Tais métodos e cálculos são descritos no Pedido de Patente Americana No.Série 11/376.835 depositado em 15 de março de 2006, cuja descrição foi aqui incorporada por referência.

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

exploratória (DSC) ou técnica equivalente.

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

Na descrição a seguir, todos os números descritos na presente invenção são valores aproximados,
independentemente se a palavra "cerca de" ou "aproximado"
35 for utilizada em relação aos mesmos. Dependendo do contexto no qual tais valores são aqui descritos e salvo se especificamente citado de outra forma, tais valores

podem variar em 1 por cento, 2 por cento, 5 por cento, ou às vezes, de 10 a 20 por cento. Sempre que uma faixa numérica com um limite inferior, R^L e um limite superior, R^U , for descrita, qualquer número enquadrado na faixa é especificamente descrito. Em especial, os números seguintes dentro da faixa são especificamente descritos: $R=R^L+k*(R^U-R^L)$, onde k é uma variável variando de 1 por cento a 100 por cento com um incremento de 1 por cento, ou seja, k é 1 por cento, 2 por cento, 3 por cento, 4 por cento, 5 por cento...50 por cento, 51 por cento, 52 por cento..., 95 por cento, 96 por cento, 97 por cento, 98 por cento, 99 por cento, ou 100 por cento. Além disso, qualquer faixa numérica definida por dois números R , conforme definida acima, é também especificamente descrita. Quando uma referência específica for mencionada (ex:uma patente ou artigo de jornal), fica entendido que tal referência é aqui incorporada por referência em sua totalidade, independentemente se tal texto for ou não empregado em relação à mesma.

As concretizações da invenção provêem fibras que podem ser obtidas ou que compreendem uma mistura de pelo menos um polímero à base de propileno com pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina que possua propriedades exclusivas, bem como tecidos e outros produtos feitos com tais fibras. As fibras podem ter boa resistência à abrasão; baixo coeficiente de atrito; temperatura de serviço superior alta; alta recuperação/alta força de retração; baixo relaxamento de tensão (temperaturas altas e baixas); estiramento suave; alto alongamento na ruptura; serem inertes; resistência química; e/ou resistência a UV. As fibras podem ser fundidas a uma taxa de fiação relativamente alta e à temperatura mais baixa. Além disso, as fibras são menos aderentes, resultando em melhor desempenho de desenrolamento e melhor vida útil; e os tecidos feitos com tais fibras são substancialmente livres de cordoalha (ou seja, emaranhado de fios). Devido ao fato de as

fibras poderem ser fiadas a uma taxa de fiação mais alta, o rendimento produtivo é alto. Tais fibras também apresentam janelas de formação e processamento amplas.

Interpolímeros de Etileno/ α -Olefina

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

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

$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$, e preferivelmente
 $T_m \geq 6288,1 + 13141(d) - 6720,3(d)^2$, e mais
25 preferivelmente

$T_m > 858,91 - 1825,3(d) + 1112,8 (d)^2$.

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

concretizações, o ponto de fusão de tais polímeros está na faixa de cerca de 115°C a cerca de 125°C, quando a densidade varia de 0,875 g/cc a cerca de 0,945 g/cc.

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

$\Delta T > -0,1299 (\Delta H) + 62,81$, e preferivelmente
 $\Delta T \geq 0,1299 (\Delta H) + 64,38$, e mais preferivelmente,
 $\Delta T \geq 0,1299 (\Delta H) + 65,95$,
 para ΔH até 130 J/g. Além disso, ΔT é igual a ou maior que 48°C para ΔH maior que 130 J/g. O pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo (ou seja, o pico deve representar pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo) e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF é de 30°C, e ΔH é o valor numérico do calor de fusão em J/g. Mais preferivelmente, o pico CRYSTAF mais alto contém pelo menos 10 por cento do polímero cumulativo. A Figura 2 mostra os dados plotados para os polímeros da invenção bem como os exemplos comparativos. As áreas de pico integrado e as temperaturas de pico são calculadas através do programa de desenho computadorizado fornecido pelo fabricante do instrumento. A linha diagonal mostrada para os polímeros comparativos de etileno octeno aleatórios corresponde à equação $\Delta T = -0,1299 (\Delta H) + 62,81$.

Em outro aspecto ainda, os interpolímeros de etileno/ α -olefina possuem uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionados utilizando Fracionamento por Eluição e Elevação de Temperatura ("TREF"), caracterizado

pelo fato de dita fração ter um teor de comonômero molar maior, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior do que o de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o interpolímero de etileno aleatório comparável contém o(s) mesmo(s) comonômero(s) e possui um índice de fusão, densidade e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento da do interpolímero em bloco. Preferivelmente, o M_w/M_n do interpolímero comparável está também na faixa de 10 por cento daquele do interpolímero em bloco e/ou o interpolímero comparável possui um teor de comonômero total na faixa de 10 por cento em peso daquele do interpolímero em bloco.

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

$R_e > 1481-1629(d)$; e preferivelmente
 $R_e \geq 1491-1629(d)$; e mais preferivelmente
 $R_e \geq 1501-1629(d)$; 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 feitas com certos interpolímeros da invenções e copolímeros aleatórios tradicionais. Para a mesma densidade, os interpolímeros da invenções possuem recuperações elásticas substancialmente mais altas.

Em algumas concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina possuem uma resistência à tração acima de 10 MPa, preferivelmente uma resistência à tração ≥ 11

MPa, mais preferivelmente uma resistência à tração ≥ 13 MPa e/ou um alongamento na ruptura de pelo menos 600 por cento, mais preferivelmente de pelo menos 700 por cento, altamente preferivelmente de pelo menos 800 por cento, e o mais altamente preferivelmente de pelo menos 900 por cento a uma taxa de separação de cruzeta de 11 cm/minuto. Em outras concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina possuem (1) um relação de módulo de armazenamento, $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$, de 1 a 50, preferivelmente de 1 a 20, mais preferivelmente de 1 a 10; e/ou (2) uma deformação permanente à compressão a 70°C inferior a 80 por cento, preferivelmente inferior a 70 por cento, especialmente inferior a 60 por cento, inferior a 50 por cento, ou inferior a 40 por cento, até uma deformação permanente à compressão de 0 por cento. Em outras concretizações ainda, os interpolímeros de etileno/ α -olefina possuem uma deformação permanente à compressão a 70°C inferior a 80 por cento, inferior a 70 por cento, inferior a 60 por cento, ou inferior a 50 por cento. Preferivelmente, a deformação permanente à compressão a 70°C dos interpolímeros é inferior a 40 por cento, inferior a 30 por cento, inferior a 20 por cento, e pode chegar até cerca de 0 por cento. Em algumas concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina possuem um calor de fusão inferior a 85 J/g e/ou uma resistência de blocagem de pelotas igual ou inferior a 100 libras/pé quadrado (4800 Pa), preferivelmente igual ou inferior a 50 libras/pé quadrado (2400 Pa), especialmente igual ou inferior a 5 libras/pé quadrado (240 Pa) e tão baixa quanto 0 libras/pé quadrado (0 Pa). Em outras concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina compreendem, na forma polimerizada, pelo menos 50 moles por cento de etileno e uma deformação permanente à compressão a 70°C inferior a 80 por cento, preferivelmente inferior a 70 por cento ou inferior a 60 por cento, o mais preferivelmente inferior a 40 a 50 por

cento e até próximo de zero por cento.

Em algumas concretizações, os copolímeros em multibloco possuem um PDI que se ajusta a uma distribuição Schultz-Flory em vez de uma distribuição Poisson. Os copolímeros
5 são ainda caracterizados por terem tanto uma distribuição polidispersa de bloco como uma distribuição polidispersa de tamanhos de bloco e possuindo uma distribuição mais provável de extensões de bloco. Copolímeros em multibloco preferidos são os que contém 4 ou mais blocos ou
10 segmentos, incluindo os blocos terminais. Mais preferivelmente, os copolímeros incluem pelo menos 5, 10 ou 20 blocos ou segmentos incluindo os blocos terminais. O teor de comonômero pode ser medido utilizando-se qualquer técnica apropriada, com técnicas baseadas em
15 espectroscopia por ressonância magnética nuclear ("NMR") sendo preferidas. Além disso, para polímeros ou misturas de polímeros que possuem curvas TREF relativamente amplas, o polímero desejavelmente é primeiramente fracionado utilizando-se TREF em frações, cada qual tendo
20 uma faixa de temperatura eluída de 10°C ou menos. Ou seja, cada fração eluída possui uma janela de temperatura de coleta de 10°C ou menos. Ao utilizar essa técnica, ditos interpolímeros em bloco possuem pelo menos uma tal fração com um teor de comonômero molar mais alto do que a
25 fração correspondente do interpolímero comparável. Preferivelmente, para interpolímeros de etileno e 1-octeno, o interpolímero em bloco possui um teor de comonômero da fração TREF eluindo entre 40 e 130° C igual ou maior que a quantidade $(-0,2013)T + 20,07$, mais
30 preferivelmente igual ou maior que a quantidade $(-0,2013)T + 21,07$, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição de pico da fração TREF comparado, medido em °C.

A Figura 4 descreve graficamente uma concretização dos
35 interpolímeros em bloco de etileno e 1-octeno onde um gráfico do teor de comonômero versus temperatura de eluição TREF para diversos interpolímeros de etileno/1-

octeno comparáveis (copolímeros aleatórios) são ajustados a uma linha representando $(-0,2013)T + 20,07$ (linha cheia). A linha para a equação $(-0,2013)T + 21,07$ é representada por uma linha pontilhada. Também são

5 representados os teores de comonômero para frações de diversos interpolímeros de etileno/1-octeno em bloco da invenção (copolímeros em multibloco). Todos as frações de interpolímero em bloco possuem teor de 1-octeno

10 significativamente mais alto do que qualquer linha a temperaturas de eluição equivalentes. Esse resultado é característico do interpolímero da invenção e acredita-se que seja devido à presença de blocos diferenciados nas cadeias poliméricas, de natureza tanto cristalina como amorfa.

15 A Figura 5 mostra graficamente a curva TREF e os teores de comonômero de frações de polímero para o Exemplo 5 e o Comparativo F a ser discutido abaixo. O pico eluindo de 40 para 130°C, preferivelmente de 60°C a 95°C para ambos os polímeros é fracionado em três partes, cada parte

20 eluindo numa faixa de temperatura inferior a 10°C. Os dados reais para o Exemplo 5 são representados por triângulos. O habilitado na técnica pode apreciar que uma curva de calibração apropriada pode ser construída para interpolímeros contendo comonômeros diferentes e uma

25 linha usada como comparação ajustada aos valores TREF obtidos de interpolímeros comparativos dos mesmos monômeros, preferivelmente copolímeros aleatórios preparados utilizando metalloceno ou outra composição catalisadora homogênea. Os interpolímeros da invenção são

30 caracterizados por um teor de comonômero molar maior que o valor determinado a partir da curva de calibração à mesma temperatura de eluição TREF, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior.

35 Além dos aspectos e propriedades acima citados, os polímeros da invenção podem ser caracterizados por uma ou mais características adicionais. Num aspecto, o polímero

da invenção é um interpolímero de olefina, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizados por blocos ou segmentos múltiplos de duas

5 ou mais unidades monoméricas polimerizadas que diferem quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), o mais preferivelmente um copolímero em multibloco, dito interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionada

10 utilizando incrementos de TREF, caracterizado pelo fato de dita fração ter um teor de comonômero molar mais alto, preferivelmente pelo menos 5 por cento mais alto, mais preferivelmente pelo menos 10, 15, 20 ou 25 por cento mais alto, do que o de uma fração de interpolímero de

15 etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que dito interpolímero de etileno aleatório comparável compreende o(s) mesmo(s) comonômero(s), preferivelmente é o(s) mesmo(s) comonômero(s), e um índice de fusão, densidade, e teor de

20 comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento da do interpolímero em bloco. Preferivelmente, o M_w/M_n do interpolímero comparável está também na faixa de 10 por cento da do interpolímero em bloco e/ou o interpolímero comparável possui um teor de

25 comonômero total na faixa de 10 por cento em peso da do interpolímero em bloco.

Preferivelmente, os interpolímeros acima são interpolímeros de etileno e pelo menos uma α -olefina, especialmente os interpolímeros tendo uma densidade de

30 polímero total de cerca de 0,855 a cerca de 0,935 g/cm³, e mais especialmente para polímeros tendo mais de cerca de 1 mole por cento de comonômero, o interpolímero em bloco possui um teor de comonômero da fração TREF eluindo entre 40 e 130°C maior ou igual à quantidade $(-0,1356) T +$

35 $13,89$, mais preferivelmente maior ou igual à quantidade $(-0,1356) T + 14,93$, e o mais preferivelmente maior ou igual à quantidade $(-0,2013) T + 21,07$, onde T é o valor numérico

da temperatura de eluição de pico da fração TREF sendo comparado, medido em °C.

Preferivelmente, para os interpolímeros acima de etileno e de pelo menos uma alfa-olefina especialmente aqueles
 5 interpolímeros que possuem uma densidade de polímero total de cerca de 0,855 a cerca de 0,935 g/cm³, e mais especialmente para os polímeros que possuem mais que 1 mole por cento de comonômero, o interpolímero em bloco possui um teor de comonômero da fração TREF eluindo entre
 10 40 e 130°C maior ou igual à quantidade $(-0,2013)T+20,07$, mais preferivelmente maior ou igual à quantidade $(-0,2013)T+21,07$, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição de pico da fração TREF sendo comparado, medido em °C.

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

$$35 \quad T_m \geq (-5,5926) (\text{mol por cento de comonômero na fração}) + 135,90$$

Em outro aspecto ainda, o polímero da invenção é um

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

15 $\text{Calor de fusão (J/gm)} \leq (3,1718) (\text{temperatura de eluição ATREF em Celsius}) - 136,58.$

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

$\text{Calor de fusão (J/gmk)} \leq (1,1312) (\text{temperatura de eluição ATREF em Celsius}) + 22,97.$

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

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

O "modo de composição" do detector é equipado com um sensor de medição (CH₂) e sensor de composição (CH₃) que são filtros de infravermelho de banda estreita fixa na região de 2800-3000 cm⁻¹. O sensor de medição detecta os
 35 carbonos de metileno (CH₂) no polímero (que diretamente refere-se à concentração de polímero em solução) enquanto o sensor de composição detecta os grupos metila (CH₃) do

polímero. A relação matemática do sinal de composição (CH_3) dividido pelo sinal de medição (CH_2) é sensível ao teor de comonômero do polímero medido em solução e sua resposta é calibrada com padrões de copolímero de etileno alfa-olefina conhecidos.

O detector quando utilizado com instrumento ATREF provê tanto um resposta ao sinal de concentração (CH_2) como de composição (CH_3) do polímero eluído durante o processo TREF. Uma calibração específica de polímero pode ser criada medindo-se a relação de área do CH_3 para CH_2 para os polímeros com teor de comonômero conhecido (preferivelmente medido através de NMR). O teor de comonômero de um pico ATREF de um polímero pode ser avaliado aplicando-se a calibração de referência da relação das áreas para a resposta individual de CH_3 e CH_2 (ou seja, a relação de área CH_3/CH_2 versus o teor de comonômero).

A área dos picos pode ser calculada utilizando-se um cálculo de largura máxima/metade do máximo (FWHM) após aplicar as linhas de referência apropriadas para integrar as respostas individuais ao sinal do cromatograma TREF. O cálculo de largura máxima/metade do máximo baseia-se na relação da área de resposta de metila para metileno [CH_3/CH_2] do detector infravermelho ATREF, onde o pico mais alto é identificado a partir da linha de referência, e então a área FWHM é determinada. Para uma distribuição medida utilizando um pico ATREF, a área FWHM é definida como a área sob a curva entre T_1 e T_2 , onde T_1 e T_2 são pontos determinados, à esquerda e à direita do pico ATREF, dividindo a altura do pico por dois, e então traçando-se uma linha horizontal à linha de referência, que intersecta as porções à esquerda e à direita da curva ATREF.

A aplicação de espectroscopia infravermelha para medir o teor de comonômero em polímeros nesse método ATREF-infravermelho é, em princípio, similar à dos sistemas GPC/FTIR, conforme descrito nas seguintes referências:

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

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

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

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

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

onde T_x é a temperatura de eluição ATREF para a fração i th (preferivelmente expressa em Kelvin), P_x é a fração molar de etileno para a fração i th, que pode ser medida através de NMR ou IR conforme descrito acima. P_{AB} é a fração molar de etileno do interpolímero de etileno/ α -olefina total (antes do fracionamento), que também pode ser medida através de NMR ou IR. T_A e P_A são a temperatura de eluição ATREF e a fração molar de etileno

para "segmentos duros" puros (que referem-se aos segmentos cristalinos do interpolímero). Como uma aproximação de primeira ordem, os valores de T_A e P_A são ajustados àqueles para homopolímero de polietileno de alta densidade, se os valores reais para os "segmentos duros" não estiverem disponíveis. Para os cálculos aqui efetuados, T_A é de 372°K, P_A é 1.

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

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

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

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

T_{X0} é a temperatura ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma fração molar de etileno de P_X . T_{X0} pode ser calculado de $\ln P_X = \alpha/T_{X0} + \beta$. Ao contrário, P_{X0} é a fração molar de etileno para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma temperatura ATREF de T_X , que pode ser calculada de $\ln P_{X0} = \alpha/T_X + \beta$.

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

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

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

maior que cerca de 0,4 e de até cerca de 0,7, ou maior que cerca de 0,5 e de até cerca de 0,6.

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

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

Os interpolímeros da invenção podem ser ainda caracterizados por uma profundidade de penetração de análise termomecânica de 1 mm a uma temperatura de pelo menos 90°C , bem como um módulo de flexão de 3 kpsi (20 MPa) a 13 kpsi (90 MPa). Alternativamente, os interpolímeros da invenção podem ter uma profundidade de penetração de análise termomecânica de 1 mm a uma temperatura de pelo menos 104°C , bem como um módulo de

flexão de pelo menos 3 kpsi (20 MPa). Podem ser caracterizados como tendo uma resistência à abrasão (ou perda de volume) inferior a 90 mm^3 . A Figura 7 mostra o TMA (1mm) versus módulo de flexão para os polímeros da invenção, em comparação com outros polímeros conhecidos. Os polímeros da invenção possuem balanço de flexibilidade-resistência térmica significativamente melhor do que os outros polímeros.

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

Os polímeros podem ter pesos moleculares, M_w , de 1.000g/mole a 5.000.000 g/mole, preferivelmente de 1000g/mole a 1.000.000, mais preferivelmente de 10.000 g/mole a 500.000 g/mole, e especialmente de 10.000 g/mole a 300.000 g/mole. A densidade dos polímeros da invenção pode ser de 0,80 a 0,99 g/cm³ e preferivelmente para polímeros contendo etileno de 0,85g/cm³ a 0,97 g/cm³. Em certas concretizações, a densidade dos polímeros de etileno/ α -olefina varia de 0,860 a 0,925 g/cm³ ou 0,867 a 0,910 g/cm³.

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

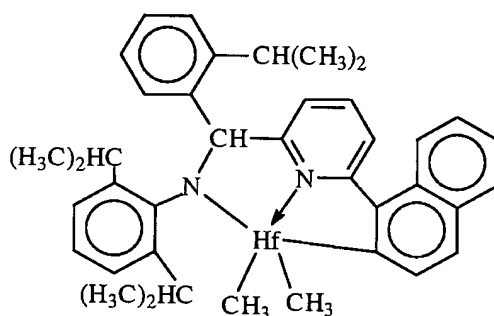
março de 2005; Pedido PCT No. PCT/US2005/008916, depositado em 17 de março de 2005; Pedido PCT No. PCT/US2005/008915, depositado em 17 de março de 2005; e Pedido PCT No. PCT/US2005/008917, depositado em 17 de março de 2005, todos aqui incorporados por referência em sua totalidade. Por exemplo, um tal método compreende contatar etileno e opcionalmente um ou mais monômeros polimerizáveis por adição que não etileno sob condições de polimerização por adição com uma composição catalisadora compreendendo:

a mistura ou produto de reação resultante da combinação de:

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

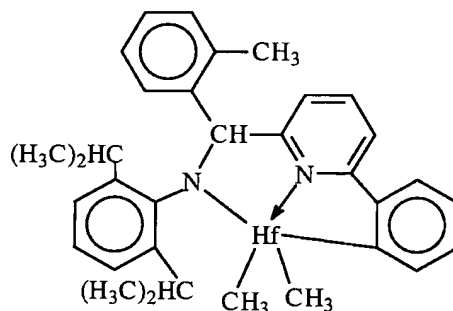
Catalisadores representativos e agente de translado de cadeia são os seguintes:

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

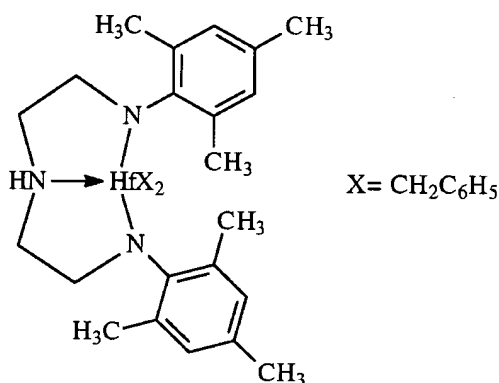


Catalisador (A2) é dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido) (2-metilfenil) (1,2-fenileno(6-

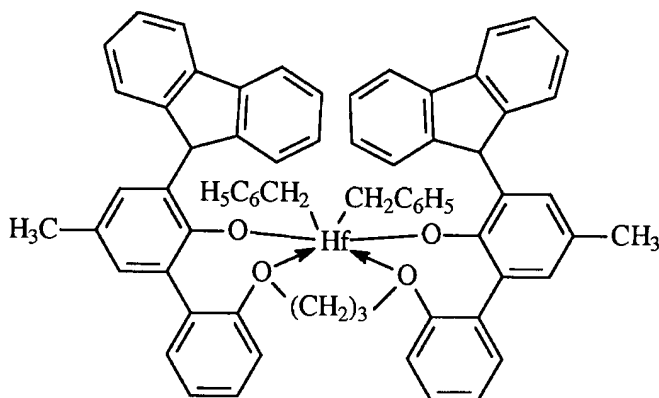
piridin-2-diil)metano)]háfnio, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.



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

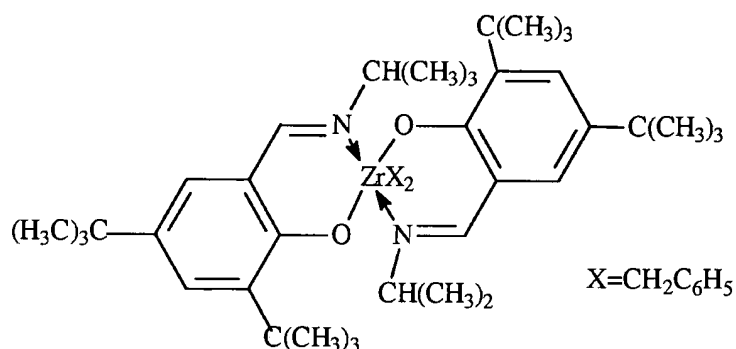


- Catalisador (A4) é dibenzil bis(2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexano-1,2-diil zircônio (IV), preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2004/0010103.

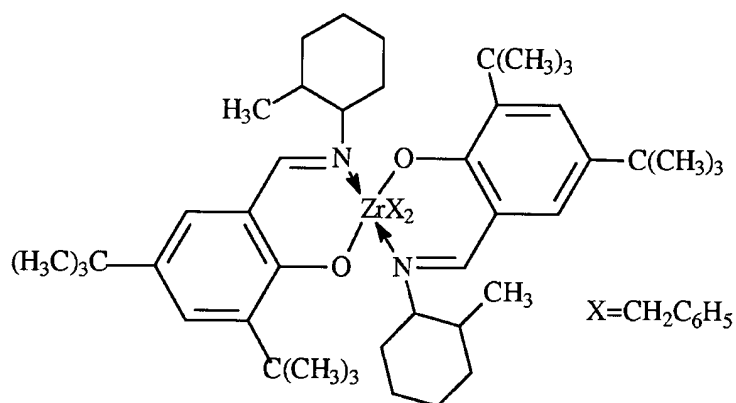


- Catalisador (B1) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenileno)(1-(N-(1-metiletil)imino)metil)(2-

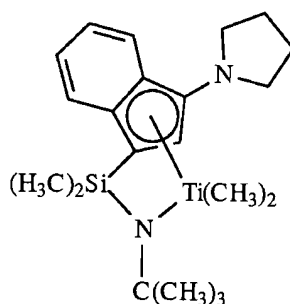
oxoil) zircônio



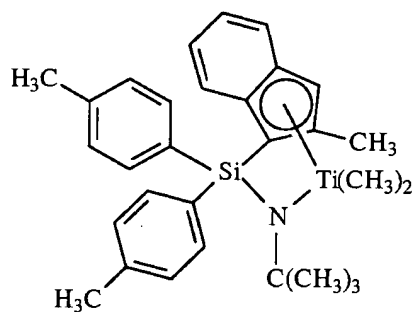
Catalisador (B2) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-*t*-butilfenileno) (1-(*N*-(2-metilciclohexil)-imino)metil) (2-oxoil) zircônio



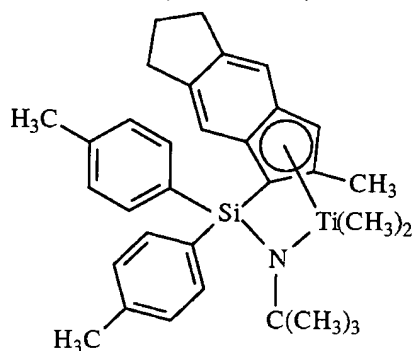
- 5 Catalisador (C1) é dimetil (t-butilamido)dimetil (3-*N*-pirrolil-1,2,3,3a,7a, η -inden-1-il)silanotitânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de USP 6.268.444;



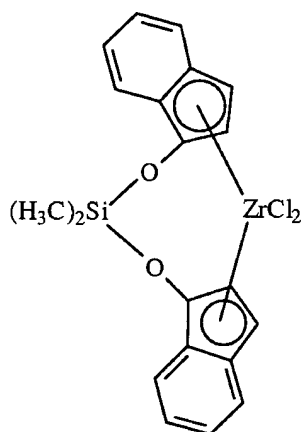
- 10 Catalisador (C2) é dimetil (t-butilamido)di(4-metilfenil) (2-metil-1,2,3,3a,7a, η -inden-1-il)silanotitânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2003/004286;



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



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



Agentes de Translado

Os agentes de traslado empregados incluem dietilzinco,
 10 di(i-butil)zinco, di(n-hexil)zinco, trietilalumínio,
 trioctilalumínio, trietilgálio, i-butilalumínio
 bis(dimetil(t-butil)siloxano), i-butilalumínio
 bis(di(trimetilsilil)amida), n-octilalumínio di(piridino-
 2-metóxido), bis(n-octadecil)i-butilalumínio, bis(di(n-

pentil)amida de o-butilalumínio, bis(2,6-di-t-butilfenóxido de n-octilalumínio, di(etil(1-naftil)amida) de n-octilalumínio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de etilalumínio, bis(2,3,6,7-
 5 dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de n-octilalumínio, bis(dimetil(t-butil)silóxido de n-octilalumínio, (2,6-difenilfenóxido) de etilzinco, e (t-butóxido) de etilzinco.

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

Os interpolímeros da invenção podem ser diferenciados dos copolímeros aleatórios convencionais, de misturas físicas de polímeros, e de copolímeros em bloco
 30 preparados através de adição seqüencial de monômero, catalisadores fluxionários, técnicas de polimerização viva aniônica ou catiônica. Em especial, se comparado com um copolímero aleatório dos mesmos monômeros e teor de monômero com cristalinidade ou módulo equivalente, os
 35 interpolímeros da invenção possuem resistência térmica melhor (mais alta) quando medida através de ponto de fusão, temperatura de penetração TMA mais alta,

resistência à tração a alta temperatura mais alta, e/ou módulo de armazenamento de torsão a alta temperatura mais alto, conforme determinado por análise mecânica dinâmica. Se comparado com um copolímero aleatório contendo os
5 mesmos monômeros e teor de monômero, os interpolímeros da invenção possuem deformação permanente à compressão mais baixa, particularmente a temperaturas elevadas, relaxação de tensão mais baixa, resistência à fluência mais alta, resistência à ruptura mais alta, resistência à bloqueio
10 mais alta, instalação mais rápida devido à temperatura de cristalização (solidificação) mais alta, recuperação mais alta (especialmente a temperaturas elevadas), melhor resistência à abrasão, maior força de retração, e melhor aceitação de óleo e carga.

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

35 Além disso, os interpolímeros da invenção também possuem um perfil inédito de ponto de fusão de pico e de temperatura de cristalização que é substancialmente

independente da densidade de polímero, módulo e morfologia. Numa concretização preferida, a ordem microcristalina dos polímeros demonstra esferulitos característicos e lâminas que são distinguíveis de
5 copolímeros aleatórios ou em bloco, mesmo com valores PDI inferiores a 1,7, ou mesmo inferiores a 1,5, até mesmo inferiores a 1,3.

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

Polímeros com extremidades de cadeia altamente

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

Os interpolímeros de etileno/ α -olefina utilizados nas concretizações da invenção são preferivelmente interpolímeros de etileno com pelo menos uma α -olefina C_3 - C_{20} . Copolímeros de etileno e uma α -olefina C_3 - C_{20} são especialmente preferidos. Os interpolímeros podem ainda compreender diolefina C_4 - C_{18} e/ou alquênilbenzeno. Comonômeros insaturados apropriados úteis para polimerização com etileno incluem, por exemplo, monômeros etilenicamente insaturados, dienos conjugados ou não-conjugados, polienos, alquênilbenzenos, etc. Exemplos de tais comonômeros incluem α -olefinas C_3 - C_{20} tais como propileno, isobutileno, 1-butenos, 1-hexeno, 1-penteno, 4-

metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno e similares. 1-buteno e 1-octeno são especialmente preferidos. Outros monômeros incluem estireno, ou estirenos substituídos com halo ou alquila, 5 vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, e naftênicos (ex: ciclopenteno, ciclohexeno, e cicloocteno).

Embora os interpolímeros de etileno/ α -olefina sejam polímeros preferidos, outros polímeros de etileno/ α -olefina podem também ser usados. Olefinas conforme 10 utilizadas na presente invenção referem-se a uma família de compostos baseados em hidrocarboneto insaturado com pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono. Dependendo da seleção de catalisadores, qualquer olefina pode ser 15 usada em concretizações da invenção. Preferivelmente, olefinas apropriadas são os compostos alifáticos e aromáticos C_3 - C_{20} contendo insaturação vinílica, bem como os compostos cíclicos, tal como o ciclobuteno, ciclopenteno, diciticlopentadieno e norborneno, inclusive, 20 porém não limitado a, norborneno substituído na posição 5 e 6 com grupos hidrocarbila ou ciclohidrocarbila C_1 - C_{20} . São também incluídas as misturas de tais olefinas, bem como as misturas de tais olefinas com compostos de diolefina C_4 - C_{20} .

Exemplos de monômeros olefínicos incluem, porém não se restringem a propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 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- 30 penteno, 4,6-dimetil-1-hepteno, 4-vinilciclohexeno, vinilciclohexano, norbornadieno, etilideno, norborneno, ciclopenteno, ciclohexeno, diciticlopentadieno, cicloocteno, dienos C_4 - C_{20} , inclusive, porém não limitado a 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, outras α - 35 olefinas C_4 - C_{20} e similares. Em certas concretizações, a α -olefina é propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-

octeno ou uma combinação dos mesmos. Embora qualquer hidrocarboneto contendo um grupo vinila possa ser potencialmente utilizado nas concretizações da invenção, questões práticas tais como disponibilidade de monômero, custo e a capacidade de convenientemente remover monômero não reagido do polímero resultante podem tornar-se mais problemáticas, à medida que o peso molecular do monômero torna-se alto demais.

Os processos de polimerização aqui descritos são bastante adequados para a produção de polímeros olefínicos compreendendo monômeros de monovinilideno aromáticos incluindo estireno, o-metil estireno, p-metil estireno, t-butilestireno, e similares. Em especial, os interpolímeros compreendendo etileno e estireno podem ser preparados seguindo-se os ensinamentos da presente invenção. Opcionalmente, os copolímeros compreendendo etileno, estireno e uma alfa-olefina C_3-C_{20} , opcionalmente compreendendo um dieno C_4-C_{20} , com propriedades melhoradas podem ser preparados.

Monômeros de dieno não-conjugados apropriados podem ser um dieno de hidrocarboneto de cadeia linear, de cadeia ramificada ou cíclico tendo de 6 a 15 átomos de carbono. Exemplos de dienos não-conjugados apropriados incluem, porém não se restringem a dienos acíclicos de cadeia linear, tais como o 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, dienos acíclicos de cadeia ramificada, tais como o 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 3,7-dimetil-1,7-octadieno e isômeros mistos de dihidromiriceno e dihidroocineno, dienos alicíclicos de anel simples, tais como o 1,3-ciclopentadieno; 1,4-ciclohexadieno; 1,5-ciclooctadieno e 1,5-ciclododecadieno e dienos de anel múltiplo, alicíclicos fundidos e de anel ligado em ponte, tais como o tetrahydroindeno, tetrahydroindeno de metila, diciclopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; alquenila, alquilideno, cicloalquenila e cicloalquilideno norbornenos, tais como o 5-metileno-2-norborneno (MNB);

5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, e norbornadieno. Dos dienos tipicamente utilizados para preparar EPDMs, os dienos particularmente preferidos são 1,4-hexadieno (HD), 5-etilideno-2-norborneno (ENB), 5-vinilideno-2-norborneno (VNB), 5-metileno-2-norborneno (MNB) e diciticlopentadieno (DCPD). Os dienos especialmente preferidos são o 5-etilideno-2-norborneno (ENB) e 1,4-hexadieno (HD).

Uma classe de polímeros desejáveis que pode ser preparada de acordo com as concretizações da invenção são os interpolímeros elastoméricos de etileno, uma α -olefina C_3 - C_{20} , especialmente propileno, e opcionalmente um ou mais monômeros de dieno. α -olefinas preferidas para uso nesta concretização da presente invenção são designadas pela fórmula $CH_2=CHR^*$, onde R^* é um grupo alquila linear ou ramificado de 1 a 12 átomos de carbono. Exemplos de α -olefinas apropriadas incluem, porém não se restringem a propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno. Uma α -olefina particularmente preferida é o propileno. Os polímeros baseados em propileno são geralmente designados no estado da técnica como polímeros EP ou EPDM. Dienos adequados para uso na preparação de tais polímeros, especialmente polímeros do tipo EPDM em multibloco, incluem dienos conjugados ou não-conjugados, de cadeia linear ou ramificada, cíclicos ou policíclicos compreendendo de 4 a 20 carbonos. Dienos preferidos incluem 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, diciticlopentadieno, ciclohexadieno, e 5-butilideno-2-norborneno. Um dieno especialmente preferido é o 5-etilideno-2-norborneno.

Devido ao fato de os polímeros contendo dieno compreenderem segmentos ou blocos alternados contendo maiores ou menores quantidades do dieno (inclusive nenhum) e α -olefina (inclusive nenhuma), a quantidade total de dieno e de α -olefina pode ser reduzida sem perda

de propriedades de polímero posteriores. Ou seja, devido ao fato de os monômeros de dieno e de α -olefina serem preferencialmente incorporados a um único tipo de bloco de polímero em vez de uniformemente ou aleatoriamente em todo o polímero, eles são mais eficientemente utilizados e, posteriormente, a densidade de reticulação do polímero pode ser melhor controlada. Tais elastômeros reticuláveis e os produtos curados possuem propriedades vantajosas, inclusive maior resistência à tração e melhor recuperação elástica.

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

Os interpolímeros de etileno/ α -olefina podem ser funcionalizados incorporando-se pelo menos um grupo funcional em sua estrutura polimérica. Grupos funcionais representativos podem incluir, por exemplo, ácidos carboxílicos mono e di-funcionais etilenicamente

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

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

Índice de Bloco

Os copolímeros aleatórios satisfazem a relação a seguir descrita. Vide P.J.Flory, Trans Faraday Soc., 51, 848 (1995) aqui incorporado por referência em sua totalidade.

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = - \left(\frac{R}{\Delta H_u} \right) \ln P$$

30 (1)

Na Equação 1, a fração molar de monômeros cristalizáveis, P , refere-se à temperatura de fusão, T_m , do copolímero e a temperatura de fusão do homopolímero cristalizável puro, T_m^0 . A equação é similar à relação para o logaritmo

natural da fração molar como uma função da recíproca da temperatura de eluição ATREF ($^{\circ}\text{K}$) conforme mostra a Figura 8 para diversos copolímeros de etileno homogeneamente ramificados e olefinas.

5 Conforme ilustra a Figura 8, a relação de fração molar de etileno para temperatura de eluição de pico ATREF e temperatura de fusão DSC para diversos copolímeros homogeneamente ramificados é análoga à equação de Flory. De forma similar, as frações de TREF prepatório de quase
10 todos os copolímeros aleatórios e de misturas de copolímero aleatório enquadram-se, da mesma forma, nesta linha, com exceção dos efeitos de peso molecular baixo. De acordo com Flory, se P , a fração molar de etileno, for igual à probabilidade condicional de que uma unidade de etileno precede ou segue-se a outra unidade de
15 etileno, então o polímero é aleatório. Por outro lado, se a probabilidade condicional de que quaisquer duas unidades de etileno ocorrem seqüencialmente for maior que P , então o copolímero um copolímero em bloco. O caso
20 restante em que a probabilidade condicional é menor que P gera copolímeros alternados.

A fração molar de etileno em copolímero aleatórios determina principalmente uma distribuição específica de segmentos de etileno, cujo comportamento de cristalização
25 é, por sua vez, regido pela espessura cristalina de equilíbrio mínimo a uma dada temperatura. Portanto, as temperaturas de fusão de copolímero e de cristalização TREF dos copolímeros em bloco da invenção estão relacionadas com a magnitude do desvio da relação
30 aleatório da Figura 8, e tal desvio é uma forma útil de se quantificar quão "blocosa" é uma dada fração TREF em relação a seu copolímero aleatório equivalente (ou fração TREF aleatória equivalente). O termo "blocosa(o)" refere-se ao grau em que uma fração polimérica ou polímero
35 específico compreende blocos de monômeros ou comonômeros polimerizados. Existem dois equivalentes aleatórios, um correspondendo à temperatura constante e um

correspondendo à fração molar constante de etileno. Estes formam as laterais de um triângulo à direita conforme mostra a Figura 9, que ilustra a definição do índice de blocos.

- 5 Na Figura 9, o ponto (T_x, P_x) representa a fração TREF preparatório, onde a temperatura de eluição ATREF, T_x , e a fração molar de etileno NMR, P_x , são os valores medidos. A fração molar de etileno do polímero total, P_{AB} , é também medida através de NMR. A temperatura de eluição e a fração molar do "segmento duro", (T_A, P_A) podem ser a validada ou ainda ajustada às do homopolímero de etileno para copolímeros de etileno. O valor T_{AB} corresponde à temperatura de eluição ATREF calculada de copolímero aleatório equivalente com base no P_{AB} medido.
- 10 Da temperatura de eluição ATREF medida, T_x , pode-se também calcular a fração molar de etileno aleatório correspondente, P_{x0} . O quadrado do índice de bloco é definido como a relação da área do triângulo (P_x, T_x) e do triângulo (T_A, P_{AB}) . Considerando que os triângulos à direita são similares, a relação de áreas é também a relação elevada ao quadrado das distâncias de (T_A, P_{AB}) e (T_x, P_x) até a linha aleatória. Além disso, a similaridade dos triângulos à direita significa que a relação dos comprimentos de um ou outro dos lados correspondentes
- 20 pode ser usado em lugar das áreas.

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

- Deve-se observar que a maior parte da distribuição perfeita de blocos corresponde ao polímero total com uma fração de eluição única no ponto (T_A, P_{AB}) , já que tal polímero preserva a distribuição de segmento de etileno no "segmento duro" e ainda assim contém todo o octeno disponível (presumidamente em distâncias quase idênticas às produzidas pelo caalisador de segmento mole). Na maioria dos casos, o "segmento mole" não se cristaliza em ATREF (ou TREF prepatório).
- 30

Os exemplos a seguir são providos para ilustrar a síntese dos interpolímeros de etileno/ α -olefina da invenção. Certas comparações são feitas com alguns polímeros existentes.

5 Métodos de Teste

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

Método GPG para as Amostras 1-4 e A-C

Um robô automatizado para manuseio de líquido equipado
10 com uma agulha aquecida ajustada em 160°C é utilizado para adicionar 1,2,4-triclorobenzeno suficiente estabilizado com 300 ppm de Ionol para cada amostra de polímero secada para dar uma concentração final de 30 mg/ml. Uma pequena haste de agitação em vidro é colocada
15 em cada tubo e as amostras aquecidas até 160°C durante 2 horas num agitador orbital aquecido girando a 250 rpm. A solução polimérica concentrada é então diluída em 1mg/ml utilizando o robô automatizado para manuseio de líquido e a agulha aquecida ajustada em 160°C. Um sistema Symyx
20 Rapid GPC é usado para determinar os dados de peso molecular para cada amostra. Uma bomba Gilson 350 ajustada a uma taxa de escoamento de 2,0 ml/min é usada para bombear 1,2-diclorobenzeno purgado com hélio estabilizado com 300 ppm de Ionol como fase móvel através
25 de três colunas Plgel de 10 micrômetros (μ m) Mista B 300mm x 7,5 mm colocadas em série e aquecidas até 160°C. Um detector Polymer Labs ELS 1000 é utilizado com o Evaporador ajustado em 250°C, o Nebulizador é ajustado em 165°C e a taxa de fluxo de nitrogênio ajustada em 1,8 SLM
30 a uma pressão de 60-80 psi (400-600 kPa)N₂. As amostras de polímero são aquecidas até 160°C e cada amostra injetada num laço de 250 μ l utilizando o robô de manueio de líquido e uma agulha aquecida. São utilizadas análises em série das amostras de polímero utilizando dois laços
35 ligados e injeções de sobreposição. Os dados de amostra são coletados e analisados utilizando-se Software Symyx EpochTM. Os picos são manualmente integrados e as

informações sobre peso molecular reportadas de forma não corrigida contra uma curva de calibração padrão de poliestireno.

Método CRYSTAF Padrão

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

A temperatura de pico CRYSTAF e a área são identificadas
20 pelo módulo de análise de pico incluída no software CRYSTAF (Versão 2001.b, PolymerChar, Valencia, Espanha). A rotina de identificação de pico CRYSTAF identifica uma temperatura de pico como um máximo na curva dW/dT e a área entre as maiores inflexões positivas em qualquer
25 lado do pico identificado na curva de derivação. Para calcular a curva CRYSTAF, os parâmetros de processamento preferidos estão com um limite de temperatura de 70°C e com parâmetros de suavização acima do limite de temperatura de 0,1, e abaixo do limite de temperatura de
30 0,3.

Método Padrão de DSC (Excluindo as Amostras 1-4 e A-C)

Os resultados da Calorimetria Diferencial Exploratória são determinados utilizando um equipamento Q1000 DSC modelo TAI equipado com um acessório de resfriamento RCS
35 e um amostrador automático. É utilizado um fluxo de gás de purga de nitrogênio de 50 ml/min. A amostra é prensada numa película fina e fundida na prensa a cerca de 175°C e

então resfriada a ar até temperatura ambiente (25°C). 3-10 mg de material é então cortado num disco de 6mm de diâmetro, pesado com precisão, colocado num recipiente de alumínio leve (ca 50 mg) e então fechado. O comportamento
5 térmico da amostra é investigado com o perfil de temperatura seguinte. A amostra é rapidamente aquecida até 180°C e mantida isotérmica durante 3 minutos para remover qualquer histórico térmico anterior. A amostra é então resfriada até -40°C a uma taxa de resfriamento de
10 10°C/min e mantida a -40°C durante 3 minutos. A amostra é então aquecida até 150°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. As curvas de resfriamento e de segundo aquecimento são registradas.

O pico de fusão DSC é medido como o máximo na taxa de
15 fluxo de aquecimento (W/g) com respeito à linha de referência linear traçada entre -30°C e o final da fusão. O calor de fusão é medido como a área sob a curva de fusão entre -30°C e o final da fusão utilizando uma linha de referência linear.

20 Método GPC (Excluindo as Amostras 1-4 e A-C)

O sistema cromatográfico de permeação de gel consiste de um instrumento Modelo PL-210 da Polymer Laboratories ou de um instrumento Modelo PL-220 da Polymer Laboratories. A coluna e os compartimentos de carrossel são operados a
25 140°C. São usadas três colunas Mixed-B de 10 microns da Polymer Laboratories. O solvente é o 1,2,4-triclorobenzeno. As amostras são preparadas a uma concentração de 0,1 grama de polímero em 50 mililitros de solvente contendo 200 ppm de hidroxitolueno butilado
30 (BHT). As amostras são preparadas agitando-se levemente durante 2 horas a 160°C. O volume de injeção utilizado é de 100 microlitros e a taxa de escoamento é de 1,0 ml/minuto.

A calibração do conjunto de coluna GPC é realizada com 21
35 padrões de poliestireno com distribuição de peso molecular estreita com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000, dispostos em 6 misturas "coquetel" com pelo

menos uma década de separação entre os pesos moleculares individuais. Os padrões são adquiridos da Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de poliestireno são preparados a 0,025 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares iguais ou maiores que 1.000.000 e 0,05 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000. Os padrões de poliestireno são dissolvidos a 80°C com leve agitação durante 30 minutos. As misturas de padrões estreitos são executadas primeiro e na ordem de peso molecular decrescente mais alto para minimizar a degradação. Os pesos moleculares de pico de padrão de poliestireno são convertidos em pesos moleculares de polietileno utilizando a seguinte equação (conforme descrita em Williams e Ward, J.Polym.Sci., Polym.Let. 6, 621 (1968)): $M_{\text{polietileno}} = 0,431 (M_{\text{poliestireno}})$.

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

20 Deformação Permanente à Compressão

A deformação permanente à compressão é medida de acordo com ASTM D 395. A amostra é preparada empilhando-se discos redondos com 25,4 mm de diâmetro na espessura de 3,2mm, 2,0mm, e 0,25 mm até uma espessura total de 12,7 mm. Os discos são cortados de placas moldadas por compressão de 12,7cm x 12,7 cm com uma prensa quente sob as seguintes condições: pressão zero durante 3 minutos a 190°C, seguido de 86 MPa durante 2 minutos a 190°C, seguido de resfriamento dentro da prensa com água corrente fria a 86 MPa.

30 Densidade

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

Módulo de Flexão/Secante/Módulo de Armazenamento

As amostras são moldadas por compressão utilizando ASTM

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

Propriedades Ópticas

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

A transparência é medida utilizando um aparelho BYK Gardner Haze-gard conforme especificado em ASTM D 1746. O brilho a 45° é medido utilizando um Medidor de Brilho Microgloss 45° da BYK Garner conforme especificado em
20 ASTM D-2457.

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

25 Propriedades Mecânicas - Tração, Histerese e Ruptura
O comportamento tensão-deformação em tensão uniaxial é medido utilizando amostras de microtração segundo ASTM D 1708. As amostras são estiradas com um Instron a 500% min⁻¹ a 21°C. A resistência à tração e alongamento na
30 ruptura são reportados de uma média de 5 amostras.

A histerese a 100% e 300% é determinada a partir de carga cíclica até 100% e 300% de deformações utilizando amostras de microtração ASTM D 1708 com um instrumento InstronTM. A amostra é carregada e descarregada a 267 min⁻¹
35 durante 3 ciclos a 21°C. Os experimentos cíclicos a 300% e 80°C são conduzidos utilizando uma câmara ambiental. No experimento a 80°C, a amostra é deixada

equilibrar durante 45 minutos à temperatura de teste antes do teste. No experimento cíclico com 300% de deformação e a 21°C, a tensão de retração a uma deformação de 150% do primeiro ciclo de descarga é registrada. A recuperação percentual para todos os experimentos é calculada a partir do primeiro ciclo de descarga utilizando a deformação na qual a carga retornou à linha de referência. A recuperação percentual é definida como:

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

onde ϵ_f é a deformação considerada para a carga cíclica e ϵ_s é a deformação na qual a carga retorna à linha de referência durante o primeiro ciclo de descarga.

A relaxamento de tensão é medido a uma deformação de 50 por cento e 37°C durante 12 horas utilizando um instrumento INSTRONTM equipado com uma câmara ambiental. A geometria de calibração foi de 76 mm x 25 mm x 0,4 mm. Após equilibrar a 37°C durante 45 minutos na câmara ambiental, a amostra foi estirada até 50% de deformação a 333%min⁻¹. A tensão foi registrada como função de tempo durante 12 horas. O relaxamento de tensão percentual após 12 horas foi calculado utilizando a fórmula:

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

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

Os experimentos de ruptura com entalhe por tração são conduzidos nas amostras que possuem uma densidade de 0,88 g/cc ou inferior utilizando um instrumento INSTRONTM.

A geometria consiste de uma seção de aferição de 76mm x 13mm x 0,4mm com um corte por entalhe de 2 mm na amostra na metade de seu comprimento. A amostra é estirada a 508mm min⁻¹ a 21°C até que se quebre. A energia de ruptura é calculada como a área sob a curva de tensão-alongamento até deformação na carga máxima. É reportada uma média de pelo menos 3 amostras.

TMA

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

DMA

- A Análise Mecânica Dinâmica (DMA) é medida em discos moldados por compressão formados numa prensa quente a
- 20 180°C a uma pressão de 10 MPa durante 5 minutos e então resfriados a água na prensa a 90°C/min. O teste é conduzido utilizando um reômetro de tensão controlada (TA Instruments) equipado com fixações em cantiléver duplo para teste de torsão.
- 25 Uma placa de 1,5mm é prensada e cortada numa barra de dimensões 32x12mm. A amostra é fixada em ambas as extremidades entre fixações separadas em 10mm (separação de pega ΔL) e submetida a sucessivas etapas de temperatura de -100°C a 200°C (5°C por etapa). Em cada
- 30 temperatura, o módulo de torsão G' é medido 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 que a medição permaneça no regime linear.
- 35 Uma força estática inicial de 10g é mantida (modo de auto-tensão) para evitar afrouxamento na amostra quando a expansão térmica ocorrer. Como consequência, a separação

de pega ΔL aumenta com a temperatura, especialmente acima do ponto de fusão ou de amolecimento da amostra de polímero. O teste pára na temperatura máxima ou quando o espaço entre as fixações atinge 65 mm.

5 Índice de Fusão

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

10 ATREF

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

Análise ^{13}C NMR

As amostras são preparadas adicionando-se aproximadamente 30 3g de uma mistura 50/50 de tetracloroetano- d^2 /ortodiclorobenzeno a uma amostra de 0,4 g num tubo NMR 10mm. As amostras são dissolvidas e homogeneizadas aquecendo-se o tubo e seu conteúdo até 150°C. Os dados são coletados utilizando um espectrômetro JEOL ECLIPSETM 35 400 MHz ou um espectrômetro Varian Unity PLUSTM 400 MHz, correspondendo a uma frequência de ressonância ^{13}C de 100,5 MHz. Os dados são adquiridos utilizando 4000

transientes por arquivo de dados com um retardo de repetição de pulso de 6 segundos. Para obter sinal-ruído mínimo para análise quantitativa, os arquivos de dados múltiplos são adicionados. A largura espectral é de 25.000 Hz com um tamanho de arquivo mínimo de pontos de dados de 32K. As amostras são analisadas a 130°C numa sonda de banda larga de 10mm. A incorporação de comonômero é determinada utilizando um método tríade Randall (Randall, J.C.; JMS-Rev.Macromol.Chem.Phys., C29, 201-317 (1989) aqui incorporado por referência em sua totalidade.

Fracionamento de Polímero através de TREF

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

Porções de eluente de aproximadamente 2000 ml da coluna TREF preparatória são coletadas num coletor de fração aquecida com 16 estações. O polímero é concentrado em cada fração utilizando um evaporador rotativo até que permaneça cerca de 50 a 100 ml da solução de polímero. As soluções concentradas são deixadas repousar da noite para o dia antes da adição de metanol excedente, filtração e

enxágüe (aprox.300-500 ml de metanol incluindo o enxágüe final). A etapa de filtração é realizada numa estação de filtração de 3 posições assistida por vácuo utilizando papel de filtro revestido com 5,0 μm de politetrafluoroetileno (da Osmonics Inc., Cat.# Z50WP04750). As frações filtradas são secadas da noite para o dia num forno a vácuo a 60°C e pesadas numa balança analítica antes de teste adicional.

Catalisadores

10 O termo "da noite para o dia" refere-se a um tempo de aproximadamente 16-18 horas, o termo "temperatura ambiente" refere-se a uma temperatura de 20-25°C e o termo "alcanos mistos" refere-se a uma mistura comercialmente obtida de hidrocarbonetos alifáticos C₆₋₉,
 15 disponível no comércio sob a marca ISOPAR E® da Exxon Mobil Chemical Company. Caso o nome de um composto na presente invenção não esteja de acordo com sua representação estrutural, a representação estrutural terá prioridade. A síntese de todos os complexos metálicos e a
 20 preparação de todos os experimentos de triagem foram conduzidas numa atmosfera de nitrogênio seco utilizando técnicas de caixa seca. Todos os solventes utilizados tinham grau HPLC e eram secados antes do uso.

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

A preparação do Catalisador (B1) é conduzida como segue.

a). Preparação de (1-metiletil)(2-hidroxi-3,5-di(t-butil)fenil)metilimina

30 3,5-Di-t-butilsalicilaldeído (3,00g) é adicionado a 10ml de isopropilamina. A solução torna-se amarelo-clara rapidamente. Após agitação à temperatura ambiente por 3 horas, voláteis são removidos sob vácuo para dar um sólido cristalino amarelo-claro (97 por cento de
 35 rendimento).

b). Preparação de dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenileno)(1-(N-(1-metiletil)imino)metil)(2-

oxoil)zircônio

Uma solução de (1-metiletil)(2-hidroxi-3,5-di(t-butil)fenil)imina (605mg, 2,2 mmol) em 5 ml de tolueno é lentamente adicionada a uma solução de $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (500 mg, 1,1 mmol) em 50 ml de tolueno. A solução amarelo-escura resultante é agitada durante 30 minutos. O solvente é removido sob pressão reduzida para dar o produto desejado na forma de um sólido marrom-avermelhado.

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

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

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

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

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

Cocatalisador 1. Uma mistura de sais de tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(alquil C_{14-18})amônio (adiante designado borato de armênio), preparada através de reação de uma trialquilamina de cadeia longa (ARMEENTMM2HT, da Akzo Nobel, Inc.), HCl e $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, substancialmente conforme descrito em USP

5.919.9883, Ex. 2.

Cocatalisador 2 - Sal de bis(tris(pentafluorofenil)-
alumano)-2-undecilimidazolidina de C₁₄₋₁₈
alquildimetilamônio misto, preparado de acordo com USP
5 6.395.671, Ex. 16.

Agentes de Translado. Os agentes de translado empregados
incluem dietilzinco (DEZ, SA1), di(i-butil)zinco (SA2),
di(n-hexil)zinco (SA3), trietilalumínio (TEA, SA4),
trioctilalumínio (SA5), trietilgálio (SA6), i-
10 butilalumínio bis(dimetil(t-butil)siloxano) (SA7), i-
butilalumínio bis(di(trimetilsilil)amida) (SA8),
di(piridina-2-metóxido)de n-octilalumínio (SA9), bis(n-
octadecil)i-butilalumínio (SA10), i-butilalumínio
bis(di(n-pentil)amida) (SA11), bis(2,6-di-t-
15 butilfenóxido)de n-octilalumínio (SA12), n-octilalumínio
di(etil(1-naftil)amida) (SA13), bis(t-
butildimetilsilóxido)de etilalumínio (SA14), etilalumínio
di(bis(trimetilsilil)amida) (SA15), etilalumínio
bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) (SA16), n-
20 octilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-
azaciclohetanoamida) (SA17), bis(dimetil(t-butil)silóxido
de n-octilalumínio (SA18), (2,6-difenilfenóxido) de
etilzinco (SA19) e (t-butóxido) de etilzinco (SA20).

Exemplos 1-4, Comparativo A-C

25 Condições Gerais de Polimerização Paralela de Alta
Produtividade

As polimerizações são conduzidas utilizando um reator de
polimerização paralela de alta produtividade (PPR) da
Symyx Technologies, Inc. e operado substancialmente de
30 acordo com USP's 6.248.540, 6.030.917, 6.362.309,
6.306.658 e 6.316.663. As copolimerização de etileno são
conduzidas a 130°C e 200 psi (1,4 MPa) com etileno sob
demanda utilizando 1,2 equivalentes de cocatalisador 1
com base no catalisador total utilizado (1,1 equivalentes
35 quando MMAO está presente). Uma série de polimerizações
são conduzidas num reator de pressão paralelo
(PPR)contendo 48 células individuais de reator numa série

de 6x8 que são equipados com um tubo de vidro pré-pesado. O volume de trabalho em cada célula de reator é de 6000 μ l. Cada célula tem pressão e temperatura controladas com agitação provida por palhetas de agitação individuais. O gás de monômero e gás de resfriamento rápido são injetados diretamente na unidade PPR e controlados por válvulas automáticas. Os reagentes líquidos são roboticamente adicionados em cada célula de reator através de seringas e o solvente do reservatório é alcano misto. A ordem de adição é solvente de alcanos mistos (4ml), etileno, comonômero de 1-octeno (1ml), cocatalisador 1 ou mistura de cocatalisador 1/MMAO, agente de translado e catalisador ou mistura de catalisador. Quando uma mistura de cocatalisador 1 e MMAO ou uma mistura de dois catalisadores é utilizada, os reagentes são premisturados num frasco pequeno imediatamente antes da adição ao reator. Quando um reagente é omitido num experimento, a ordem de adição acima é mantida de outra forma. As polimerizações são conduzidas por aproximadamente 1-2 minutos, até que os consumos predeterminados de etileno sejam alcançados. Após resfriamento rápido com CO, os reatores são resfriados e os tubos de vidro descarregados. Os tubos são transferidos para uma unidade de centrífuga/secagem a vácuo e secados durante 12 horas a 60°C. Os tubos contendo polímero seco são pesados e a diferença entre esse peso e o peso vazio dá o rendimento líquido do polímero. Os resultados estão contidos na Tabela 1. Na Tabela 1 e em outra parte do pedido, os compostos comparativos são indicados com um asterisco (*).

Os Exemplos 1-4 demonstram a síntese de copolímeros lineares em bloco através da presente invenção conforme evidenciado pela formação de um copolímero de MWD muito estreito, essencialmente monomodal quando DEZ está presente e de um produto de distribuição de peso molecular amplo, bimodal (uma mistura de polímeros produzidos separadamente) na ausência de DEZ. Devido ao

fato de o Catalisador (A1) ser conhecido por incorporar mais octeno do que o Catalisador (B1), os blocos ou segmentos diferentes dos copolímeros resultantes da invenção são distinguíveis com base na ramificação ou
5 densidade.

Tabela 1

Ex.	Cat. (A1) (μmol)	Cat. (B1) (μmol)	Cocat (μmol)	MMAO (μmol)	Agente de translado (μmol)	Rendimento (g)	<u>Mn</u>	<u>Mw/Mn</u>	<u>hexilas¹</u>
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

¹ teor de cadeia C₆ ou superior por 1000 carbonos² distribuição de peso molecular bimodal

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

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

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

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

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

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

A curva DSC para o Exemplo Comparativo A* mostra um ponto de fusão de 90,0°C (T_m) com um calor de fusão de 86,7 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 48,5°C com uma área de pico de 29,4 por cento. A diferença entre DSC T_m e TCrystaf é de 41,8°C.

A curva DSC para o Exemplo Comparativo B mostra um ponto de fusão de 129,8°C (T_m) com um calor de fusão de 237,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 82,4°C com uma área de pico de 83,7 por cento.

5 Ambos valores são compatíveis com uma resina cuja densidade é alta. A diferença entre o DSC T_m e TCrystaf é de 47,4°C.

A curva DSC para o Exemplo Comparativo C mostra um ponto de fusão de 125,3°C (T_m) com um calor de fusão de 143,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais

10 alto a 81,8°C com uma área de pico de 34,7 por cento, bem como um pico cristalino mais baixo a 52,4°C. A separação entre os dois picos é compatível com a presença de um polímero de alta cristalinidade e um de baixa

15 cristalinidade. A diferença entre DSC T_m e TCrystaf é de 43,5°C.

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

As polimerizações em solução contínua são conduzidas num

20 reator autoclave controlado por computador equipado com um agitador interno. Solvente de alcanos mistos purificados (ISOPARTM da Exxon Mobil Chemical Company), etileno a 2,70 libras/hora (1,22 kg/hora), 1-octeno, e hidrogênio (quando utilizado) são supridos a um reator de

25 3,8L equipado com uma camisa para controle de temperatura e um termopar interno. A alimentação de solvente ao reator é medida através de um controlador de massa-fluxo. Uma bomba diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e a pressão ao reator. Na

30 descarga da bomba, uma corrente lateral é tomada para prover fluxos de jato para as linhas de injeção de catalisador e cocatalisador 1 e para o agitador do reator. Esses fluxos são medidos através de medidores de fluxo de massa Micro-Motion e controlados através de

35 válvulas de controle ou através de ajuste manual de válvulas de agulha. O solvente restante é combinado com 1-octeno, etileno, e hidrogênio (quando utilizados) e

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

Tabela 2 Detalhes de Processo para Preparação de polímeros Representativos

Ex.	C ₈ H ₁₆ kg/hr	Solv. H ₂ kg/hr	T °C	Cat Al ² ppm	FluxoCat catAlB ²³ kg/hr	FluxoConc. B2 kg/hr	Fluxo DEZ kg/hr	Conc. cocat ppm	Fluxo Cocat kg/hr	[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁴	Taxa poli- mero ⁵ kg/hr	Conv % ⁶	Sólidos %	Efic. ⁷		
D*	1.63	12.7	29.90	120	142.2	0.14	-	0.19	0.32	820	0.17	536	1.81	88.8	11.2	95.2
E*	"	9.5	5.00	"	--	109	0.10	0.19	"	1743	0.40	485	1.47	89.9	11.3	126.8
F*	"	11.3	251.6	"	71.7	0.06	30.8	0.06	--	"	0.11	-	1.55	88.5	10.3	257.7
5	"	"	-	"	"	0.14	30.8	0.13	0.17	0.43	"	0.26	419	89.6	11.1	118.3
6	"	"	4.92	"	"	0.10	30.4	0.08	0.17	0.32	"	0.18	570	89.3	11.1	172.7
7	"	"	21.70	"	"	0.07	30.8	0.06	0.17	0.25	"	0.13	718	89.2	10.6	244.1
8	"	"	36.90	"	"	0.06	"	"	0.10	1778	0.12	1778	1.62	90.0	10.8	261.1
9	"	"	78.43	"	"	"	"	"	0.04	4596	1.63	90.2	1.63	90.2	10.8	267.9
10	"	"	0.00	123	71.1	0.12	30.3	0.14	0.34	415	0.08	415	1.67	90.31	11.1	131.1
11	"	"	"	120	71.1	0.16	"	0.17	0.80	249	0.10	249	1.68	89.56	11.1	100.6
12	"	"	"	121	71.1	0.15	"	0.07	"	396	0.07	396	1.70	90.02	11.3	137.0
13	"	"	"	122	71.1	0.12	"	0.06	"	653	0.05	653	1.69	89.64	11.2	161.9
14	"	"	"	120	71.1	0.05	"	0.29	"	395	0.10	395	1.41	89.42	9.3	114.1
15	2.45	"	"	"	71.1	0.14	"	0.17	"	282	0.09	282	1.80	89.33	11.3	121.3
16	"	"	"	122	71.1	0.10	"	0.13	"	485	0.07	485	1.78	90.11	11.2	159.7
17	"	"	"	121	71.1	0.10	"	0.14	"	506	"	506	1.75	89.08	11.0	155.6
18	0.69	"	"	121	71.1	"	"	0.22	"	331	0.10	331	1.25	89.93	8.8	90.2
19	0.32	"	"	122	71.1	0.06	"	"	0.09	367	0.08	367	1.16	90.74	8.4	106.0

* Exemplo Comparativo, não exemplo da invenção

¹ padrão cm³/min² Dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido] (2-isopropilfenil) (α-naftalen-2-diil) (6-piridin-2-diil)metano]háfnio³ Dibenzil bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)zircônio⁴ razão molar no reator⁵ taxa de produção de polímero⁶ porcentagem em peso de conversão de etileno no reator⁷ eficiência, kg polímero/g M onde g M = g Hf + g Zr

Tabela 3 Propriedades de Polímeros Representativos

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

*Exemplo Comparativo, não exemplo da invenção

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

- 5 A curva DSC para o polímero do Exemplo 5 mostra um pico com um ponto de fusão de $119,6^{\circ}\text{C}$ (T_m) com um calor de fusão de $60,0 \text{ J/g}$. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a $47,6^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de $59,5$ por cento. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} é de $72,0^{\circ}\text{C}$.
- 10 A curva DSC para o polímero do Exemplo 6 mostra um pico com um ponto de fusão de $115,2^{\circ}\text{C}$ (T_m) com um calor de fusão de $60,4 \text{ J/g}$. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a $44,2^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de $62,7$ por cento. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} é de $71,0^{\circ}\text{C}$.
- 15 A curva DSC para o polímero do Exemplo 7 mostra um pico com um ponto de fusão de $121,3^{\circ}\text{C}$ (T_m) com um calor de fusão de $69,1 \text{ J/g}$. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a $49,2^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de $29,4$ por cento. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} é de $72,1^{\circ}\text{C}$.
- 20 A curva DSC para o polímero do Exemplo 8 mostra um pico com um ponto de fusão de $123,5^{\circ}\text{C}$ (T_m) com um calor de fusão de $67,9 \text{ J/g}$. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a $80,1^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de $12,7$ por cento. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} é de $43,4^{\circ}\text{C}$.
- 25 A curva DSC para o polímero do Exemplo 9 mostra um pico com um ponto de fusão de $124,6^{\circ}\text{C}$ (T_m) com um calor de fusão de $73,5 \text{ J/g}$. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a $80,8^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de $16,0$ por cento. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} é de $43,8^{\circ}\text{C}$.
- 30 A curva DSC para o polímero do Exemplo 10 mostra um pico com um ponto de fusão de $115,6^{\circ}\text{C}$ (T_m) com um calor de fusão de $60,7 \text{ J/g}$. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a $40,9^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de $52,4$ por cento. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} é de $74,7^{\circ}\text{C}$.
- 35 A curva DSC para o polímero do Exemplo 11 mostra um pico com um ponto de fusão de $113,6^{\circ}\text{C}$ (T_m) com um calor de fusão de $70,4 \text{ J/g}$. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a $39,6^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de $25,2$

por cento. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} é de 74,1°C.

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

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

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

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

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

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

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

A curva DSC para o polímero do Exemplo 19 mostra um pico com um ponto de fusão de $124,8^{\circ}\text{C}$ (T_m) com um calor de fusão de $174,8 \text{ J/g}$. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a $79,9^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de $87,9$ por cento. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} é de $45,0^{\circ}\text{C}$.

A curva DSC para o polímero do Exemplo Comparativo D* mostra um pico com um ponto de fusão de $37,3^{\circ}\text{C}$ (T_m) com um calor de fusão de $31,6 \text{ J/g}$. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a $30,0^{\circ}\text{C}$. Esses dois valores são compatíveis com uma resina cuja densidade é baixa. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} é de $7,3^{\circ}\text{C}$.

A curva DSC para o polímero do Exemplo Comparativo E mostra um pico com um ponto de fusão de $124,0^{\circ}\text{C}$ (T_m) com um calor de fusão de $179,3 \text{ J/g}$. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a $79,3^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de $94,6$ por cento. Esses dois valores são compatíveis com uma resina cuja densidade é alta. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} é de $44,6^{\circ}\text{C}$.

A curva DSC para o polímero do Exemplo Comparativo F mostra um pico com um ponto de fusão de $124,8^{\circ}\text{C}$ (T_m) com um calor de fusão de $90,4 \text{ J/g}$. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a $77,6^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de $19,5$ por cento. A separação entre os dois picos é compatível com a presença tanto de polímero de alta cristalinidade como de um polímero de baixa cristalinidade. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} é de $47,2^{\circ}\text{C}$.

Teste de Propriedade Física

As amostras de polímero são avaliadas quanto às propriedades físicas tais como propriedades de resistência a alta temperatura, conforme comprovado pelo teste de temperatura TMA, resistência à blocagem de pelota, recuperação a alta temperatura, deformação permanente à compressão a alta temperatura e relação de módulo de armazenamento, $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$. Diversos polímeros disponíveis no mercado são incluídos nos

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

Tabela 4 - Propriedades Mecânicas a Alta Temperatura

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

Na Tabela 4, o Exemplo Comparativo F (que é uma mistura

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

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

elastômero tal como em formulações adesivas sensíveis à pressão.

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

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

Tabela 5 - Propriedades Mecânicas a Temperatura Ambiente

Ex.	Módulo de flexão (Mpa)	Módulo de tração (Mpa)	Resist. à tração (Mpa) ¹	Alongamento na ruptura ¹ (%)	Resist. à tração (Mpa)	Alongamento na ruptura (%)	Abração: perda de volume (nm ³)	Resist. à ruptura com entalhe por tração (mJ)	Recuperação 100% Deformação 21°C (percentual)	Recuperação 300% deformação 21°C (percentual)	Tensão retrativa a 150 % deformação (kPa)	Deformação permanente à compressão 21°C (Percentual)	Relaxamento ² de tensão a 50% deformação
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	-

¹ Testado a 51 cm/minuto² Medido a 38°C durante 12 horas

A Tabela 5 mostra resultados das propriedades mecânicas para os novos polímeros, bem como para os diversos polímeros comparativos à temperatura ambiente. Pode-se observar que os polímeros da invenção possuem resistência
5 à abrasão muito boa quando testados de acordo com ISO 4649, geralmente mostrando um volume inferior a cerca de 90 mm³, preferivelmente inferior a cerca de 80 mm³, e especialmente inferior a cerca de 50 mm³. Nesse teste, números mais altos indicam perda de volume maior e
10 conseqüentemente, menor resistência à abrasão.

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

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

A Tabela 5 também mostra que o relaxamento de tensão (a
35 50% de deformação) é também melhorada (menor) nos polímeros da invenção, se comparados, por exemplo, ao Exemplo Comparativo G. Menor relaxamento de tensão

significa que o polímero retém melhor sua força em aplicações tais como fraldas e outras peças de vestuário nos quais se deseja retenção de propriedades elásticas por longos períodos de tempo a temperaturas corporais.

5 Teste Óptico

Tabela 6 Propriedades Ópticas de Polímero

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

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

Extrações de Copolímeros em Multibloco

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

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

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

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

Tabela 7

Amostra	peso (g)	Solúvel em éter (g)	Solúvel em éter (percentual)	C ₈ Mole por cento ¹	Solúvel em hexano (g)	Solúvel em hexano (percentual)	C ₈ mole por cento ¹	Resíduo C ₈ mole por cento ¹
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

¹ Determinado por ¹³C NMR

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

Para Exemplos 19 A-I

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

Para o Exemplo 19J

As polimerizações em solução contínua são conduzidas num reator bem misturado computadorizado. O solvente de alcanos mistos purificados (ISOPARTME da ExxonMobil Chemical Company), etileno a 2,70 lbs/hora (1,22 kg/hora), 1-octeno, e hidrogênio (quando utilizado) são supridos a um reator de 3,8L equipado com uma camisa para controle de temperatura e um termopar interno. A alimentação de solvente ao reator é medida através de um controlador de massa-fluxo. Uma bomba diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e a pressão ao reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral é tomada para prover fluxos de jato para as

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

Detalhes e resultados do processo estão contidos na Tabela 8. As propriedades selecionadas de polímero constam das Tabelas 9A-B.

Na Tabela 9B, os exemplos 19F e 19G da invenção mostram a baixa deformação imediata a uma deformação de 65-70% após 500% alongamento.

Tabela 8 - Condições de Polimerização

Ex.	C ₂ H ₄ lb/h	C ₈ H ₁₆ lb/h	Solv. lb/hr	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/hr	Conc. DEZ %	Fluxo DEZ lb/h	Conc. cocat1 ppm	Fluxo cocat1 lb/hr	Conc. Cocat2 ppm	Fluxo Cocat2 lb/hr	[Zn] ⁴ em pó- límero ppm	Taxa de pó- límero ⁵ lb/hr	Conv ⁶ % peso poli- mero	% em peso poli- mero	Efic. 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	165	600	86.63	88.0	17.6	275
19j	7.46	9.04	50.6	47	120	150	0.22	76.7	0.36	0.5	0.19	-	-	-	-	-	-	-	-	-

¹ padrão cm3/min² dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido) (2-isopropilfenil) (α -naftalen-2-diil) (6-piridin-2-diil)metano)]háfnio³ dimetil bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino) zircônio⁴ ppm no produto final calculado por balanço de massa⁵ taxa de produção de polímero⁶ porcentagem em peso de conversão de etileno no reator⁷ eficiência, kg polímero/g M onde g M = g Hf + g Zr

Tabela 9A - Propriedades Físicas de Polímero

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

Tabela 9B - Propriedades Físicas de Polímero das Películas Moldadas Por Compressão

Exemplos	Deform. imediata após 100% deform. (%)	Deform. imediata após 300% deform. (%)	Deform. imediata após 500% deform. (%)	Recuperação após 10% (%)	Recuperação Após 300% (%)	Recuperação após 500% (%)
19A	15	63	131	85	79	74
19B	14	49	97	86	84	81
19F	-	-	70	-	87	86
19G	-	-	66	-	-	87
19H	-	39	-	-	87	-

Tabela 9C - Índice Médio de Bloco para Polímeros Representativos¹

<i>Exemplo</i>	Zn/C_2^2	<i>BI Médio</i>
Polímero F	0	0
Polímero 8	0.56	0.59
Polímero 19a	1.3	0.62
Polímero 5	2.4	0.52
Polímero 19b	0.56	0.54
Polímero 19h	3.15	0.59

1. Informações adicionais relativas ao cálculo dos índices de bloco para os diversos polímeros estão descritas no Pedido de Patente Americana No. Série 11/376.835 intitulado "Ethylene- α -Olefin Interpolymers" depositado em 15 de março de 2006, em nome de Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt, et al., cuja descrição foi aqui incorporada por referência em sua totalidade.
2. $Zn/C_2 \cdot 1000 = (\text{fluxo de alimentação } Zn \cdot \text{concentração } Zn / 1000000 / Mw \text{ de } Zn) (\text{fluxo de alimentação de etileno total} \cdot (\text{taxa de conversão de etileno 1-fracionada}) / Mw \text{ de Etileno}) \cdot 1000$. Queira observar que "Zn" em " $Zn/C_2 \cdot 1000$ " refere-se à quantidade de zinco em dietil zinco ("DEZ") utilizada no processo de polimerização, e "C2" refere-se à quantidade de etileno utilizada no processo de polimerização.

Fibras e Artigos de Manufatura

- Diversas fibras homofilamentadas podem ser feitas com os interpolímeros em bloco da invenção (também designados "copolímero(s)", incluindo as fibras cardadas, fibras de fiação direta ou fibras sopradas por fusão (utilizando, por exemplo, sistemas conforme os descritos nas patentes americanas 4.340.563, 4.663.220, 4.668.566 ou 4.322.027, e fibras fiadas sob gel (por exemplo o sistema descrito na patente americana 4.413.110). Fibras cardadas podem ser fiadas por fusão no diâmetro final da fibra diretamente sem estiramento adicional ou podem ser fiadas por fusão num diâmetro maior e posteriormente estiradas a quente ou a frio até atingir o diâmetro desejado

utilizando técnicas convencionais de estiramento de fibra.

As fibras bicomponente podem também ser feitas com copolímeros em bloco de acordo com algumas concretizações da invenção. Tais fibras bicomponente possuem o interpolímero em bloco da invenção em pelo menos uma porção da fibra. Por exemplo, numa fibra bicomponente tipo bainha/núcleo (ou seja, uma fibra na qual a bainha concentricamente contorna o núcleo), a mistura de invenção com o interpolímero em bloco pode estar ou na bainha ou no núcleo. Tipicamente e preferivelmente, a mistura de copolímero é o componente de bainha da fibra bicomponente, mas caso esta seja o componente de núcleo, então o componente de bainha deve ser de tal forma que impeça a reticulação do núcleo, ou seja, o componente de bainha deve ser transparente ou translúcente à radiação UV, para que radiação UV suficiente possa passar pelo mesmo para reticular substancialmente o polímero núcleo. Podem também ser usados copolímeros diferentes independentemente como a bainha e o núcleo na mesma fibra, preferivelmente quando ambos os componentes forem elásticos e especialmente quando o componente de bainha tiver um ponto de fusão mais baixo do que o componente de núcleo. Outros tipos de fibras bicomponente também fazem parte do escopo da invenção e incluem estruturas como fibras conjugadas lado a lado (ex: fibras contendo regiões separadas de polímeros, nas quais o interpolímero em bloco da invenção compreende pelo menos uma porção da superfície da fibra).

O formato da fibra não é limitado. Por exemplo, fibras típicas apresentam um formato circular de seção transversal, porém às vezes as fibras apresentam formatos diferentes, tais como o formato trilobal, ou um formato plano (ou seja, do tipo "fita"). A fibra aqui descrita não é limitada pelo formato da fibra.

O diâmetro da fibra pode ser medido e reportado de várias formas. Geralmente, o diâmetro da fibra é medido em

denier por filamento. Denier é um termo têxtil definido como peso em gramas de fibra por 9000 metros do comprimento da fibra. Monofilamento geralmente refere-se a um filamento extrudado tendo um denier por filamento maior do que 15, geralmente maior que 30. Fibra de denier fino geralmente refere-se a fibras tendo um denier de cerca de 15 ou menos. Microdenier (microfibra aka) geralmente refere-se à fibra tendo um diâmetro não superior a cerca de 100 micrômetros. Para as fibras de acordo com algumas concretizações da invenção, o diâmetro pode variar bastante, com pouco impacto sobre a elasticidade da fibra. O denier da fibra, porém, pode ser ajustado para se adaptar às potencialidades do artigo acabado e, como tal, deve ser preferivelmente: de cerca de 0,5 a cerca de 30 denier/filamento para fibra soprada de fundido; de cerca de 1 a cerca de 30 denier/filamento para fibra de fiação direta; e de cerca de 1 a cerca de 20.000 denier/filamento para filamento enrolado contínuo. Não obstante, preferivelmente, o denier é maior que 40, mais preferivelmente igual ou maior que 55, e o mais preferivelmente igual ou maior que 65. Essas preferências devem-se ao fato de que peças de vestuário duráveis empregam fibras com denier maior que cerca de 40.

O copolímero elástico pode também ser moldado ou fabricado em películas elásticas, revestimentos, folhas, tiras, fitas, cintas e similares. Tal película elástica, revestimento e folha pode ser fabricado(a) através de qualquer método conhecido no estado da técnica, inclusive os processos de bolha soprada (ex: bolha simples, bem como técnicas de orientação biaxial, tal como bolha retida, bolha dupla e estiramento em bastidor), extrusão de fundido, processos de moldagem por injeção, processos de termoformação, processos de revestimento por extrusão, extrusão de perfil, e processos de extrusão de folha. Os processos de película por bolha soprada simples são descritos, por exemplo, em The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Third Edition, John Wiley &

Sons, New York, 1981, vol.16, p.416-417 e vol.18, p.191-192. O método de extrusão de fundido é descrito, por exemplo, em Modern Plastics, meados de outubro de 1989 edição enciclopédica, volume 66, número 11, pág. 256 a 257. Os processos de moldagem por injeção, termoformação, revestimento por extrusão, extrusão de perfil, e extrusão de folha são descritos, por exemplo, em Plastics Materials and Processes, Seymour S.Schwartz and Sidney H.Goodman, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1982, págs. 527-563, págs. 632-647 e págs. 596-602. As tiras, fitas e cintas podem ser preparadas através de qualquer método conhecido, inclusive o processamento por extrusão direta ou técnicas de fendilhamento, corte ou estampagem pós-extrusão. A extrusão de perfil é um exemplo de um processo de extrusão primária especialmente adaptado para a preparação de fitas, faixas e cintas e similares.

As fibras de acordo com as concretizações da invenção podem ser usadas com outras fibras tais como PET, náilon, algodão, KevlarTM etc., para fabricar tecidos elásticos. Como vantagem adicional, a resistência térmica (e à umidade) de certas fibras pode permitir que fibras PET de poliéster sejam tingidas sob as condições normais de tingimento de PET. As outras fibras geralmente utilizadas, especialmente spandex (ex: LycraTM) só podem ser usadas sob condições de tingimento PET menos severas para evitar a degradação das propriedades.

Tecidos feitos com fibras de acordo com concretizações da invenção incluem tecidos fiados, não-tecidos e de malha, inclusive de malha circular, de malha de urdidura e de malha comum. Não-tecidos podem ser fabricados através de diversos métodos, a saber, tecidos de malha fiada (ou entrelaçados hidrodinamicamente) conforme descrevem as patentes americanas 3.485.706 ed 4.939.016; por cardagem e ligando-se termicamente fibras cardadas; fiando-se diretamente fibras numa operação contínua; ou soprando-se por fusão ou fiando-se fibras em tecido e, posteriormente

calandrando-se ou ligando-se termicamente a manta resultante. Essas diversas técnicas de fabricação de não-tecidos são conhecidas no estado da técnica e a descrição não se restringe a nenhum método específico. Outras

5 estruturas feitas com tais fibras estão também incluídas no escopo da invenção, inclusive, misturas dessas fibras novas com outras fibras (ex: tereftalato de poli(etileno) ou algodão).

Em algumas concretizações, o processo a seguir é

10 utilizado para fiação rápida de fibras e formação de folhas de um interpolímero de etileno/ α -olefina. O sistema básico foi descrito nas patentes americanas 3.860.369 e 6.117.801, aqui incorporadas por referência em sua totalidade. O processo é conduzido numa câmara, às

15 vezes designada como célula de fiação, que possui uma saída para remoção de vapor e uma abertura através da qual o material foliar não tecido produzido no processo é retirado. A solução de polímero (ou de líquido de fiação) é preparados continuamente ou em batelada a temperatura e

20 pressão elevadas e provida à célula de fiação através de um conduto. A pressão da solução é maior do que a pressão no ponto de névoa que é a pressão mais baixa na qual o polímero é totalmente dissolvido no agente de fiação que forma uma mistura homogênea de fase única.

25 O polímero de fase única passa por um orifício de descida e segue para o interior de uma câmara de pressão mais baixa. Na câmara de pressão mais baixa, a solução separa-se numa dispersão bifásica líquido-líquido. Uma das fases da dispersão é uma fase rica em agente de fiação que

30 compreende principalmente o agente de fiação e a outra fase da dispersão é uma fase rica em polímero que contém a maior parte do polímero. Essa dispersão bifásica líquido-líquido é forçada através de um dispensador para dentro de uma área de pressão muito mais baixa (pressão

35 preferivelmente atmosférica) onde o agente de fiação evapora-se muito rapidamente (queima) e o polímero emerge do dispensador na forma de um fio (ou plexifilamento). O

fio é estirado num túnel e é direcionado para impactar um defletor rotativo. O defletor rotativo possui um formato que transforma o fio numa manta plana, com cerca de 5-15 cm de largura, e que separa as fibrilas para abrir a
5 manta. O defletor rotativo provê ainda um movimento oscilatório de vaivém com amplitude suficiente para gerar um fiada larga e bidirecional.

A manta é depositada sobre uma esteira de arame móvel localizada cerca de 50cm abaixo do dispensador, sendo o
10 movimento oscilante de vaivém disposto para ficar geralmente transversal à esteira para formar uma folha.

À medida que a manta é defletida pelo defletor em sua trajetória até a esteira móvel, ela ingressa numa zona de carga coronal entre um canhão de íons estacionário
15 cuneiforme múltiplo e uma placa alvo giratória ligada à terra. O canhão de íon cuneiforme múltiplo é carregado a um potencial DC através de uma fonte de tensão adequada.

A manta carregada é conduzida por uma corrente de vapor de agente de fiação a alta velocidade através de um
20 difusor compreendendo duas partes: uma seção frontal e uma seção traseira. O difusor controla a expansão da manta, desacelerando-a. A seção traseira do difusor pode ser estacionária e separada da placa alvo, ou pode ser parte integrante da mesma. Caso a seção traseira e a
25 placa alvo sejam integradas, elas perfazem juntas um movimento giratório. Orifícios de aspiração são furados na seção traseira do difusor para assegurar o adequado fluxo de gás entre a manta móvel e a seção traseira do difusor para evitar colagem/adesão da manta móvel com a
30 seção traseira do difusor. A esteira móvel é ligada à terra através de cilindros de forma que a manta carregada seja eletrostaticamente atraída para a esteira e mantida no lugar sobre a mesma. As fiadas de manta sobrepostas coletadas sobre a esteira móvel e ali mantidas através de
35 forças eletrostáticas são formadas numa folha com espessura controlada através da velocidade da esteira. A folha é comprimida entre a esteira e o cilindro de

consolidação numa estrutura com resistência suficiente para ser manuseada fora da câmara e então coletada fora da câmara sobre um cilindro de enrolamento.

Conseqüentemente, algumas concretizações da invenção
5 provêm um material plexifilamentar polimérico macio de fiação rápida compreendendo um interpolímero de etileno/ α -olefina da invenção aqui descrito. Preferivelmente, o interpolímero de etileno/ α -olefina possui um índice de fusão de cerca de 0,1 a cerca de
10 50g/10 min ou de cerca de 0,4 a cerca de 10g/10 min e uma densidade de cerca de 0,85 a cerca de 0,95 g/cc ou de cerca de 0,87 a cerca de 0,90 g/cc. Preferivelmente, a distribuição de peso molecular do interpolímero é maior do que cerca de 1, porém inferior a cerca de quatro. Além
15 disso, o material plexifilamentar preparado através do processo de fiação rápida possui uma área superficial BET maior que cerca de 2m²/g ou maior que cerca de 8m²/g. Um material foliar macio não-tecido preparado através do processo de fiação rápida pode ser feito com material
20 plexifilamentar polimérico macio de fiação rápida. O material foliar não-tecido macio de fiação rápida pode ser fabricado através do processo de fiação/aglomeração direta, fiação/aglomeração por área ou fiação/aglomeração por pontos. Outras concretizações da invenção provêm um
25 material plexifilamentar polimérico macio de fiação rápida compreendendo um interpolímero de etileno/ α -olefina (aqui descrito) mesclado com polímero de polietileno de alta densidade, onde o interpolímero de etileno/ α -olefina possui um índice de fusão entre cerca de 0,4 e
30 cerca de 10g/10 min, uma densidade entre cerca de 0,87 e cerca de 0,93 g/cc, e uma distribuição de peso molecular inferior a cerca de 4, e onde o material plexifilamentar possui uma área superficial BET maior que cerca de 8 m²/g. A folha não-tecida macia preparada através do
35 processo de fiação rápida possui uma opacidade de pelo menos 85%.

Folhas não-tecidas por fiação rápida preparadas através

dos processos acima ou um processo similar, podem ser usadas para substituir as folhas de olefina de fiação direta Tyvek® para barreiras contra infiltração de ar em aplicações de construção, como embalagem tais como envelopes para correio expresso aéreo, embalagens para fins médicos, como "banners" e para vestuário de proteção e outros usos.

Os artigos fabricados que podem ser preparados utilizando as fibras e tecidos de acordo com as concretizações da invenção incluem artigos elásticos compostos (ex: fraldas) que apresentam porções elásticas. Por exemplo, as porções elásticas são tipicamente construídas em porções de cós para fraldas para impedir que a fralda saia do lugar e porções de reforço de perna para evitar vazamentos (conforme mostra a patente americana No. 4.381.781, cuja descrição foi aqui incorporada por referência). Frequentemente, as porções elásticas promovem melhores sistemas colantes e/ou de perfeito ajuste ao corpo para uma boa combinação de conforto e confiabilidade. As fibras e tecidos da invenção também podem produzir estruturas que combinam elasticidade com respirabilidade. Por exemplo, as fibras, tecidos e/ou películas da invenção podem ser incorporadas nas estruturas descritas no pedido de patente provisório americano 60/083.784, depositado em 01 de maio de 1998. Laminados de não-tecidos compreendendo as fibras da invenção podem também ser formados e usados em diversos artigos, inclusive bens de consumo, tais como bens de consumo duráveis e descartáveis, tais como vestuário, fraldas, roupas hospitalares, artigos de higiene, tecidos para estofamento/forração.

As fibras, películas e tecidos da invenção podem também ser usados em diversas estruturas conforme descrito na patente americana No. 2.957.512. Por exemplo, a camada da estrutura descrita na patente citada (ou seja, o componente elástico) pode ser substituída pelas fibras e tecidos da invenção, especialmente quando materiais não-

elásticos planos, pregueados, enrugados, plissados, etc. são transformados em estruturas elásticas. A aplicação das fibras e/ou tecidos da invenção a não-fibras, tecidos ou outras estruturas pode ser realizada através de adesão
5 por fusão ou com adesivos. Estruturas elásticas pregueadas ou franzidas podem ser produzidas com as fibras e/ou tecidos e componentes não-elásticos da invenção pregueando-se o componente não-elástico (conforme descrito na patente americana No. 2.957.512)
10 antes da aplicação, pré-estirando-se o componente elástico antes da aplicação, ou através de termocontração do componente elástico após a aplicação.

As fibras da invenção também podem ser usadas num processo de malha fiada (ou hidroentrelaçamento) para
15 preparar estruturas novas. Por exemplo, a patente americana No. 4.801.482 descreve uma folha elástica (12) que pode ser agora preparada com as fibras/películas/tecido novos aqui descritos.

Os filamentos elásticos contínuos, conforme aqui
20 descritos, podem também ser usados em aplicações tecidas ou de malha nas quais se deseja alta resiliência.

A patente americana No. 5.037.416 descreve as vantagens de uma folha superior de ajuste perfeito através de fitas elásticas (vide membro 19 da patente americana No.
25 5.037.416). As fibras da invenção podem ter a mesma função do membro 19 da patente americana No. 5.037.416, ou podem ser usadas na forma de tecido para prover a elasticidade desejada.

Na patente americana No. 4.981.747 (Morman), as fibras
30 e/ou tecidos da invenção aqui descritos podem ser substituídos pela folha elástica 122, que forma um material elástico composto que inclui um material reversivelmente estreitado.

As fibras da invenção podem também ser um componente
35 elástico soprado de fundido, conforme descrito na referência 6 dos desenhos da patente americana No. 4.879.170.

Pode-se também fabricar painéis elásticos com as fibras e tecidos da invenção conforme aqui descrito, podendo eles ser usados, por exemplo, como os membros 18, 20, 14 e/ou 26 da patente americana no. 4.940.464. As fibras e
5 tecidos da invenção aqui descritos podem também ser usados como componentes elásticos de painéis laterais compostos (ex: camada 86 da patente).

Os materiais elásticos podem também ser transformados em permeáveis ou "respiráveis" através de qualquer método
10 conhecido no estado da técnica inclusive através de abertura de orifícios, fendilhamento, microperfuração, mistura com fibras ou espumas, ou similares, e suas combinações. Exemplos de tais métodos incluem as patentes americanas No.3.156.242 de Crowe, Jr., patente americana
15 No. 3.881.489 de Hartwell, patente americana no. 3.989.867 de Sisson e patente americana No. 5.085.654 de Buell.

As fibras de acordo com certas concretizações da invenção podem incluir fibras revestidas. As fibras revestidas
20 compreendem um núcleo e um revestimento. Geralmente, o núcleo compreende uma ou mais fibras elásticas, e o revestimento compreende uma ou mais fibras inelásticas. No momento da construção da fibra revestida e em seus respectivos estados não estirados, o revestimento é mais
25 longo, tipicamente significativamente mais longo do que a fibra núcleo. O revestimento contorna o núcleo de forma convencional, tipicamente numa configuração de invólucro espiralado. As fibras não revestidas são fibras desprovidas de núcleo. Geralmente, uma fibra ou fio
30 trançada(o), ou seja, uma fibra compreendendo dois fios ou filamentos de fibra (elásticos e/ou inelásticos) com cerca do mesmo comprimento em seus respectivos estados não estirados, entrelaçados com ou trançados um no outro, não é uma fibra revestida. Esses fios podem, porém, ser
35 usados, tanto um como outro, como núcleo ou revestimento da fibra revestida. Em outras concretizações, as fibras revestidas podem compreender um núcleo elástico envolto

num revestimento elástico.

A reversibilidade total ou substancial de estiramento consolidado a quente ("heat-set stretch") conferida a uma fibra ou tecido feito com a fibra pode ser uma
5 propriedade útil. Por exemplo, se uma fibra revestida puder ser consolidada a quente antes do tingimento e/ou tecelagem, então os processos de tingimento e/ou tecelagem tornam-se mais eficientes, já que o estiramento da fibra durante as operações de tecelagem é menos
10 provável. Isso, por sua vez, pode ser útil nas operações de tingimento e tecelagem nos quais a fibra é primeiramente enrolada num carretel. Concluído o processo de tingimento e/ou de tecelagem, a fibra ou tecido revestido compreendendo a fibra revestida pode então ser
15 relaxada. Essa técnica não apenas reduz a quantidade de fibra necessária para uma operação de tecelagem específica, mas também protege contra encolhimento posterior. Essas fibras elásticas reversíveis, consolidadas a quente e métodos para fabricação das
20 fibras e artigos feitos com tais fibras estão descritos no pedido de patente americana série no. 10/507.2390 (publicado como US 20050165193), aqui incorporado por referência em sua totalidade. Tais métodos podem também ser usados em concretizações da invenção com ou sem
25 modificações para fabricar fibras e tecidos elásticos, reversíveis e consolidados a quente e artigos feitos com os mesmos.

Artigos pré-ativados podem ser feitos de acordo com os ensinamentos das patentes americanas Nos. 5.226.992, No.
30 4.981.747 (KCC, Morman) e No. 5.354.597, todas aqui incorporadas por referência em sua totalidade.

Fibras de alta tenacidade podem ser preparadas de acordo com os ensinamentos das patentes americanas Nos. 6.113.656, 5.846.654 e 5.840.234, todas aqui incorporadas
35 por referência em sua totalidade.

Fibras de baixo denier, inclusive as fibras de microdenier, podem ser preparadas com os interpolímeros

da invenção.

O uso preferido das fibras da invenção consiste na formação de tecido, tanto têxteis tecidos como não tecidos. Os tecidos formados com tais fibras demonstraram
5 excelentes propriedades elásticas, o que os torna apropriados para muitas aplicações de vestuário. Também possuem boa drapeabilidade.

Algumas das propriedades desejáveis de fibras e tecidos podem ser expressas em termos de módulo de tração e
10 deformação permanente. Para um tecido de fiação direta de acordo com certas concretizações da invenção, são as seguintes as propriedades preferidas obtidas:

Módulo de tração (g) (ASTM-1682) (100% extensão, 6 ciclos, sentido da máquina (MD)): preferivelmente
15 inferior a 900, mais preferivelmente inferior a 800, o mais preferivelmente de 100 a 400; e/ou

Módulo de tração (g) (50% extensão, 6 ciclos, sentido da máquina (MD)): preferivelmente inferior a 700, mais preferivelmente inferior a 600, o mais preferivelmente de
20 100 a 300; e/ou

Módulo de tração (g) (100% extensão, 6 ciclos, sentido transversal (TD)): preferivelmente inferior a 600, mais preferivelmente inferior a 500, o mais preferivelmente de
50 a 300; e/ou

25 Módulo de tração (g) (50% extensão, 6 ciclos, (TD)): preferivelmente inferior a 370, mais preferivelmente de 40 a 200; e/ou

Deformação permanente (%) (obtida mediante o uso de uma modificação de ASTM D-1682 onde o estiramento é efetuado
30 por ciclos ao invés de continuamente mediante falha no tecido) (50% extensão, 6 ciclos, MD): preferivelmente inferior a 30, mais preferivelmente na faixa de cerca de 5-a cerca de 25%; o mais preferivelmente inferior a 10-20; e/ou

35 Deformação permanente (%) (50% extensão, 6 ciclos, TD): preferivelmente inferior a 35%, mais preferivelmente na faixa de cerca de 5 a cerca de 25%; e/ou

Deformação permanente (%) (100% extensão, 6 ciclos, MD): preferivelmente inferior a 40%, mais preferivelmente na faixa de cerca de 5 a cerca de 35%;o mais preferivelmente de 8-20%; e/ou

- 5 Deformação permanente (%) (100% extensão, 6 ciclos, TD): preferivelmente inferior a 40%, mais preferivelmente na faixa de cerca de 5 a cerca de 35%;o mais preferivelmente de 5-25%; e/ou

- Temperatura de Ligação/Aglomeração (°C) inferior a 110,
 10 mais preferivelmente na faixa de cerca de 35 a cerca de 105, o mais preferivelmente de 40-80. Essas propriedades são preferidas e encontram utilidade para todos os tecidos da invenção, e são demonstradas, por exemplo, num tecido feito de fibras de acordo com certas
 15 concretizações da invenção, com um peso base de cerca de 70 a cerca de 80 g/cm², preferivelmente de cerca de 70 g/cm², e formado com fibras apresentando um diâmetro de cerca de 25-28.µm.

- Para tecido soprado de fundido, de acordo com certas
 20 concretizações da invenção as propriedades preferidas são:

- Deformação permanente (%) (50% extensão, 6 ciclos, MD): preferivelmente inferior a 25, mais preferivelmente na faixa de cerca de 10 a cerca de 20;o mais preferivelmente
 25 de 15-18; e/ou

- Deformação permanente (%) (50% extensão, 6 ciclos, TD): preferivelmente inferior a cerca de 25, mais preferivelmente na faixa de cerca de 10 a cerca de 20;o mais preferivelmente de 15-18; e/ou

- 30 Módulo de tração (g) (50% extensão, 6 ciclos, (MD): preferivelmente não superior a 300, mais preferivelmente na faixa de cerca de 200 a cerca de 300; e/ou

- Módulo de tração (g) (50% extensão, 6 ciclos, (TD): preferivelmente inferior a cerca de 300, mais
 35 preferivelmente na faixa de cerca de 50 a cerca de 150; de cerca de 150; e/ou

Indicador ("Hand") total (g): preferivelmente inferior a

cerca de 75%, mais preferivelmente inferior a cerca de 70, o mais preferivelmente na faixa de cerca de 10 a cerca de 20.

Essas propriedades são preferidas e encontram utilidade
5 em certos tecidos feitos em algumas concretizações da invenção e são demonstradas, por exemplo, no tecido soprado de fundido com peso nominal básico de cerca de 70g/m², feito de fibras com 8-10μm de diâmetro.

Mistura com Outro Polímero

10 Os interpolímeros de etileno/α-olefina podem ser misturados com pelo menos outro polímero, tal como uma poliolefina (ex: polipropileno) para fabricar fibras, tal como descrito acima. Esse segundo polímero é diferente do interpolímero de etileno/α-olefina em bloco na composição
15 (tipo de comonômero, teor de comonômero, etc), estrutura, propriedade ou uma combinação de ambas. Por exemplo, um copolímero de etileno/octeno em bloco é diferente de um copolímero de etileno/octeno aleatório, mesmo que tenham a mesma quantidade de comonômeros. Um copolímero de
20 etileno/octeno em bloco é diferente de um copolímero de etileno/butano, independentemente se é ou não um copolímero aleatório ou em bloco ou se possui ou não o mesmo teor de comonômero. Dois polímeros também são considerados diferentes caso tenham um peso molecular
25 diferente, mesmo que possuam a mesma estrutura e composição.

Uma poliolefina é um polímero derivado de duas ou mais olefinas (ou seja, alquenos). Uma olefina (ou seja, um alqueno) é um hidrocarboneto contendo pelo menos uma
30 ligação dupla carbono-carbono. A olefina pode ser um monoeno (ou seja, uma olefina tendo uma ligação dupla simples carbono-carbono), dieno (ou seja, uma olefina tendo duas ligações duplas carbono-carbono), trieno (ou seja, uma olefina tendo três ligações duplas carbono-carbono), tetraeno (ou seja, uma olefina tendo quatro
35 ligações duplas carbono-carbono) e outros polienos. A olefina ou alqueno, tal como monoeno, dieno, trieno,

tetraeno e outros polienos, podem ter 3 ou mais átomos de carbono, 4 ou mais átomos de carbono, 6 ou mais átomos de carbono, 8 ou mais átomos de carbono. Em algumas concretizações, a olefina possui de 3 a cerca de 100 átomos de carbono, de 4 a cerca de 100 átomos de carbono, de 6 a cerca de 100 átomos de carbono, de 8 a cerca de 100 átomos de carbono, de 3 a cerca de 50 átomos de carbono, de 3 a cerca de 25 átomos de carbono, de 4 a cerca de 25 átomos de carbono, de 6 a cerca de 25 átomos de carbono, de 8 a cerca de 25 átomos de carbono, ou de 3 a cerca de 10 átomos de carbono. Em algumas concretizações, a olefina é um monoeno linear ou ramificado, cíclico ou acíclico, tendo de 2 a cerca de 20 átomos de carbono. Em outras concretizações, o alqueno é um dieno tal como butadieno e 1,5-hexadieno. Em outras concretizações, pelo menos um dos átomos de hidrogênio do alqueno é substituído com um alquila ou arila. Em concretizações específicas, o alqueno é etileno, propileno, 1-butenos, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 4-metil-1-penteno, norborneno, 1-deceno, butadieno, 1,5-hexadieno, estireno ou uma combinação dos mesmos.

A quantidade de poliolefinas na mistura polimérica para fabricar as fibras pode ser de cerca de 0,5 a cerca de 99 por cento em peso, de cerca de 10 a cerca de 90 por cento em peso, de cerca de 20 a cerca de 80 por cento em peso, de cerca de 30 a cerca de 70 por cento em peso, de cerca de 5 a cerca de 50 por cento em peso, de cerca de 50 a cerca de 95 por cento em peso, de cerca de 10 a cerca de 50 por cento em peso, ou de cerca de 50 a cerca de 90 por cento em peso do peso total da mistura polimérica.

Qualquer poliolefina conhecida no estado da técnica pode ser usada para preparar a mistura polimérica aqui descrita. As poliolefinas podem ser homopolímeros olefínicos, copolímeros olefínicos, terpolímeros olefínicos, quaterpolímeros olefínicos e similares, e suas combinações.

Em algumas concretizações, uma de pelo menos duas

poliolefinas é um homopolímero olefínico. O homopolímero olefínico pode ser derivado de uma olefina. Qualquer homopolímero olefínico conhecido no estado da técnica pode ser usado. Exemplos não restritivos de homopolímeros olefínicos incluem polietileno (ex: polietileno de densidade ultra-baixa, baixa, linear baixa, média, alta, e ultra-alta), polipropileno, polibutileno (ex: polibuteno-1), polipenteno-1, polihexeno-1, poliocteno-1, polideceno-1, poli-3-metilbuteno-1, poli-4-metilpenteno-1, poliisopreno, polibutadieno, poli-1,5-hexadieno.

Em outras concretizações, a poliolefina é um polímero à base de propileno. Qualquer polímero à base de propileno conhecido no estado da técnica pode ser usado para preparar as misturas poliméricas aqui descritas. Exemplos não restritivos de polímeros à base de propileno incluem polipropileno (LDPP), polipropileno de alta densidade (HDPP), polipropileno com alta resistência de fundido (HMS-PP), polipropileno de alto impacto (HIPPP), polipropileno isotático (iPP), polipropileno sindiotático (sPP) e similares, e suas combinações.

A quantidade de polímero à base de propileno na mistura polimérica pode ser de cerca de 0,5 a cerca de 99% em peso, de cerca de 10 a cerca de 90% em peso, de cerca de 20 a cerca de 80% em peso, de cerca de 30 a cerca de 70% em peso, de cerca de 5 a cerca de 50% em peso, de cerca de 2,5 a cerca de 20 % em peso, de cerca de 5 a cerca de 15% em peso, de cerca de 50 a cerca de 95% em peso, de cerca de 10 a cerca de 50% em peso, ou de cerca de 50 a cerca de 90% em peso com base no peso total da mistura polimérica.

Reticulação

As fibras podem ser reticuladas através dos meios conhecidos no estado da técnica, inclusive, porém não restritos a irradiação de feixe eletrônico, irradiação beta, irradiação gama, irradiação coronal, silanos, peróxidos, compostos de alila e radiação UV com ou sem catalisador reticulante. As patentes americanas Nos.

6.803.014 e 6.667.351 descrevem os métodos de irradiação de feixe eletrônico que podem ser usados nas concretizações da invenção.

A irradiação pode ser executada mediante o uso de
5 elétrons ionizantes de alta energia, raios ultravioleta, raios X, raios gama, partículas beta e similares e suas combinações. Preferivelmente, os elétrons são empregados em dosagens de até 70 megarads. A fonte de irradiação pode ser qualquer gerador de feixe eletrônico numa faixa
10 de cerca de 150 quilovolts a cerca de 6 megavolts, com uma potência de saída capaz de suprir a dosagem desejada. A tensão pode ser ajustada a níveis apropriados que podem ser, por exemplo, de 100.000, 300.000, 1.000.000 ou 2.000.000 ou 3.000.000 ou 6.000.000 ou maior ou menor.
15 Muitos outros aparelhos para irradiar materiais poliméricos são conhecidos no estado da técnica. A irradiação é geralmente executada a uma dosagem entre cerca de 3 megarads a cerca de 35 megarads, preferivelmente entre cerca de 8 a cerca de 20 megarads.
20 Outrossim, a irradiação pode ser executada convenientemente à temperatura ambiente, embora temperaturas mais altas e mais baixas, como por exemplo de 0°C a 60°C, possam também ser empregadas. Preferivelmente, a irradiação é realizada após moldagem
25 ou fabricação do artigo. Também, numa concretização preferida, as fibras que foram incorporadas com um aditivo pró-irradiação são irradiadas com radiação de feixe eletrônico de cerca de 8 a cerca de 20 megarads.
A reticulação pode ser promovida com um catalisador
30 reticulante, podendo-se utilizar qualquer catalisador que possa prover essa função. Catalisadores adequados geralmente incluem bases orgânicas, ácidos carboxílicos, e compostos organometálicos, inclusive titanatos orgânicos e complexos ou carboxilatos de chumbo, cobalto,
35 ferro, níquel, zinco e estanho. Dilaurato de dibutilestanho, maleato de dioctilestanho, diacetato de dibutilestanho, dioctoato de dibutilestanho, acetato

estanhoso, octoato estanhoso, naftenato de chumbo, caprilato de zinco, naftenato de cobalto e similares, carboxilato de estanho, especialmente dilaurato de dibutilestanho e maleato de dioctilestanho são particularmente eficazes. O catalisador (ou mistura de catalisadores) está presente numa quantidade catalítica, tipicamente entre cerca de 0,015 e cerca de 0,035 phr.

Aditivos de pró-radiação representativos incluem, porém não se limitam a, compostos azo, peróxidos orgânicos e compostos de vinila ou alila polifuncionais, tais como, por exemplo, cianurato de trialila, isocianurato de trialila, tetrametacrilato de pentaeritritol, glutaraldeído, dimetacrilato de etileno glicol, maleato de dialila, maleato de dipropargila, cianurato de monoalil dipropargila, peróxido de dicumila, peróxido de di-ter-butila, perbenzoato de t-butila, peróxido de benzoíla, hidroperóxido de cumeno, peroctoato de t-butila, peróxido de metil-etil-cetona, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil peroxi) hexano, lauril peróxido, peracetato de ter-butila, nitrito de azobisisobutila e suas combinações. Aditivos de pró-radiação preferidos para uso em concretizações da presente invenção são compostos que possuem porções polifuncionais (ou seja, tais como $C=C$, $C=N$ ou $C=O$).

Pelo menos um aditivo de pró-radiação pode ser introduzido no polímero através de qualquer método conhecido no estado da técnica. Porém, preferivelmente o(s) aditivo(s) de pró-radiação é introduzido através de um concentrado de lote padrão compreendendo a mesma resina de base ou uma resina de base diferente como interpolímero de etileno. Preferivelmente, a concentração de aditivo de pró-radiação para o lote padrão é relativamente alta, como por exemplo, de cerca de 25% em peso (com base no peso total do concentrado).

O pelo menos um aditivo de pró-radiação é introduzido no polímero em qualquer quantidade eficaz. Preferivelmente, a quantidade de pelo menos um aditivo de pró-radiação a

ser introduzida no polímero é de cerca de 0,001 a cerca de 5% em peso, mais preferivelmente de cerca de 0,005 a cerca de 2,5% em peso e o mais preferivelmente de cerca de 0,015 a cerca de 1% em peso (com base no peso total da
5 mistura).

Além da irradiação por feixe eletrônico, a reticulação pode também ser executada através de irradiação UV. A patente americana No. 6.709.742 descreve um método de reticulação através de irradiação UV que pode ser usado
10 nas concretizações da invenção. O método compreende misturar um fotoiniciador, com ou sem um fotoreticulador, com um polímero antes, durante ou após uma fibra ser formada e então expor a fibra com o fotoiniciador à radiação UV suficiente para reticular o
15 polímero até o nível desejado. Os fotoiniciadores utilizados na prática da invenção são cetonas aromáticas, como por exemplo, benzofenonas ou monoacetais de 1,2-dicetonas. A fotorreação primária dos monoacetais é a clivagem homolítica de α -ligação para dar radicais acila e dialcoxialquila. Esse tipo de α -clivagem é conhecida
20 como reação Norrish tipo I que é descrita de forma mais completa em W.Hoshpool e D.Arnesto, Organic Photochemistry: A Comprehensive Treatment, Ellis Horwood Limited, Chichester, England, 1992; J.kopecky, Organic Photochemistry: A Visual Approach, VCH Publishers, Inc.,
25 New York, NY 1992; N.J.Turro et al., Acc. Chem.Res., 1972, 5, 92; e J.T.Banks, et al., J.Am.Chem.Soc., 1993, 115, 2473. A síntese de monoacetais de 1,2-dicetonas aromáticas, $\text{Ar-CO-C(OR)}_2\text{-Ar}^1$ é descrita na patente americana No. 4.190.602 e Ger. Offen.2.337.813. O
30 composto preferido desta classe é o 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-C(OCH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_5$, comercializado pela Ciba-Geigy como Irgacure 651. Exemplos de outras cetonas aromáticas úteis como fotoiniciadores são
35 Irgacure 184, 369, 819, 907 e 2959, todos da Ciba-Geigy. Numa concretização da invenção, o fotoiniciador é usado em combinação com um fotoreticulador. Qualquer

fotoreticulador que, mediante a geração de radicais livres, ligam duas ou mais cadeias principais de polímero olefínico através da formação de ligações covalentes com as cadeias principais, pode ser usado. Preferivelmente, 5 esses fotoreticuladores são polifuncionais, ou seja, compreendem dois ou mais locais que, mediante ativação, formam uma ligação covalente com um local na cadeia principal do copolímero. Fotoreticuladores representativos incluem, porém não se restringem a 10 compostos de vinila ou alila polifuncionais tais como, por exemplo, cianurato de trialila, isocianurato de trialila, tetrametacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de etileno glicol, maleato de dialila, maleato de dipropargila, cianurato de monoalil 15 dipropargila e similares. Fotoreticuladores preferidos para uso em algumas concretizações da invenção são compostos que possuem porções polifuncionais (ou seja, pelo menos duas porções). Fotoreticuladores especialmente preferidos são o cianurato de trialila (TAC) e 20 isocianurato de trialila (TAIC).

Certos compostos atuam tanto como fotoiniciador como fotoreticulador. Esses compostos são caracterizados pela capacidade de gerar duas ou mais espécies reativas (ex: radicais livres, carbenos, nitrenos, etc.) mediante 25 exposição à luz UV e posteriormente de ligarem-se covalentemente com duas cadeias poliméricas. Qualquer composto que possa executar essas duas funções podem ser usados em algumas concretizações da invenção, e os compostos representativos incluem as sulfonil azidas 30 descritas nas patentes americanas Nos. 6.211.302 e 6.284.842.

Em outra concretização da presente invenção, o copolímero é submetido à reticulação secundária, ou seja, reticulação que não ou adicional à fotoreticulação. Nesta 35 concretização, o fotoiniciador é usado ou em combinação com um não fotoreticulador, como por exemplo, um silano, ou o copolímero é submetido a um procedimento de

reticulação secundária, como por exemplo, exposição à radiação de feixe eletrônico. Exemplos representativos de reticuladores de silano são descritos na patente americana No. 5.824.718, e a reticulação através de

5 exposição à radiação de feixe eletrônico é descrita nas patentes Nos. 5.525.257 e 5.324.576. O uso de um fotoreticulador na presente concretização é opcional.

Pelo menos um fotoaditivo, ou seja, fotoiniciador e fotoreticulador opcional, pode ser introduzido ao

10 copolímero através de qualquer método conhecido no estado da técnica. Porém, preferivelmente o(s) fotoaditivo(s) é(são) introduzido(s) através de um concentrado de lote padrão compreendendo a mesma resina de base ou uma resina de base diferente como copolímero. Preferivelmente, a

15 concentração de fotoaditivo para o lote padrão é relativamente alta, por exemplo, de cerca de 25 por cento em peso (com base no peso total do concentrado).

O pelo menos um fotoaditivo é introduzido ao copolímero em qualquer quantidade eficaz. Preferivelmente, a

20 introdução da quantidade de pelo menos um fotoaditivo é de cerca de 0,001 a cerca de 5, mais preferivelmente de cerca de 0,005 a cerca de 2,5 e o mais preferivelmente de cerca de 0,015 a cerca de 1% em peso (com base no peso total do copolímero).

25 O(s) fotoiniciador(es) e o(s) fotoreticulador(es) opcionais podem ser adicionados durante estágios diferentes do processo de fabricação da fibra ou película. Se os fotoaditivos puderem suportar a temperatura de extrusão, uma resina de polímero olefínico

30 pode ser misturada com aditivos antes de ser alimentada na extrusora, como por exemplo através de adição de lote padrão. Alternativamente, os aditivos podem ser introduzidos na extrusora logo antes da matriz fendida; porém, neste caso, é importante uma mistura eficiente

35 dos componentes antes da extrusão. Em outra abordagem, as fibras de polímero olefínico podem ser estiradas sem fotoaditivos, e um fotoiniciador e/ou fotoreticulador

pode ser aplicado à fibra extrudada através de um cilindro de contato, pulverização, imersão numa solução com aditivos, ou utilizando outros métodos industriais para pós-tratamento. A fibra resultante com
5 fotoaditivo(s) é então curada através de radiação eletromagnética num processo contínuo ou em batelada. Os fotoaditivos podem ser misturados com um polímero olefínico utilizando equipamentos de mistura convencionais, inclusive extrusora de rosca simples ou de
10 dupla rosca.

A potência da radiação eletromagnética e o tempo de irradiação são selecionados de forma a permitir reticulação eficiente sem degradação e/ou defeitos dimensionais no polímero. O processo preferido é descrito
15 em EP 0 490 854 B1. O(s) fotoaditivo(s) com estabilidade térmica suficiente é(são)pré-misturados com uma resina de polímero olefínico, extrudado(s) numa fibra, e irradiado(s) num processo contínuo utilizando uma fonte de energia ou diversas unidades ligadas em série. Existem
20 diversas vantagens em se utilizar um processo contínuo, em comparação com um processo em batelada para curar uma fibra ou folha de um tecido de malha que são coletados num carretel.

A irradiação pode ser executada mediante o uso de
25 radiação UV. Preferivelmente, a radiação UV é empregada até uma intensidade de 100 J/cm^2 . A fonte de irradiação pode ser qualquer gerador de luz UV operando numa faixa de cerca de 50 watts a cerca de 25000 watts com uma potência de saída capaz de suprir a dosagem desejada. A
30 wattagem pode ser ajustada a níveis apropriados que podem ser, por exemplo, de 1000 watts ou 4800 watts ou 6000 watts ou maior ou menor. Muitos outros aparelhos para materiais poliméricos irradiadores de UV são conhecidos no estado da técnica. A irradiação é geralmente executada
35 a uma dosagem entre cerca de 3 J/cm^2 a cerca de 500 J/cm^2 , preferivelmente entre cerca de 5 J/cm^2 a cerca de 100 J/cm^2 . Além disso, a irradiação pode ser executada

convenientemente à temperatura ambiente, embora temperaturas mais altas e mais baixas, como por exemplo, de 0°C a cerca de 60°C possam também ser empregadas. O processo de fotoreticulação é mais rápida a temperaturas
5 mais elevadas. Preferivelmente, a irradiação é executada após moldagem ou fabricação do artigo. Numa concretização preferida, o copolímero que foi incorporado com um fotoaditivo é irradiado com radiação UV a cerca de 10 J/cm² a cerca de 50 J/cm².

10 Outros Aditivos

Antioxidantes, como por exemplo, Irgafos 168, Irganox 1010, Irganox 3790 e Chimassorb 944 fabricados pela Ciba Geigy Corp., podem ser adicionados ao polímero de etileno para proteger contra degradação indevida durante a
15 operação de moldagem ou fabricação e/ou para melhor controlar a extensão de enxerto ou reticulação (ou seja, inibindo a gelificação excessiva). Os aditivos de processo, como por exemplo, estearato de cálcio, água, fluoropolímeros, etc., também podem ser usados para fins
20 tais como desativação de catalisador residual e/processabilidade melhorada. Tinuvin 770 (da Ciba Geigy) pode ser usado como estabilizante de luz. O copolímero pode ser carregado ou não carregado. Se carregado, então a quantidade de carga presente não deve exceder uma
25 quantidade que possa afetar desfavoravelmente a resistência térmica ou a elasticidade à temperatura elevada. Se presente, tipicamente a quantidade de carga é entre 0,01 a 80% em peso com base no peso total do copolímero (ou se uma mistura de um copolímero e um ou
30 mais polímeros, então o peso total da mistura). Cargas representativas incluem argila caolim, hidróxido de magnésio, óxido de zinco, sílica e carbonato de cálcio. Numa concretização preferida, na qual a carga está presente, a carga é revestida com um material que possa
35 impedir ou retardar qualquer tendência que a carga possa ter de interferir de outra forma com as reações de reticulação. O ácido esteárico ilustra tal revestimento

de carga.

Para reduzir o coeficiente de atrito das fibras, podem ser usadas diversas formulações para acabamento de fiação, tais como sabões metálicos dispersados em óleos têxteis (vide, por exemplo, a patente americana No. 3.039.895 e No. 6.652.599), surfactantes num óleo base (vide, por exemplo, a publicação americana 2003/0024052) e polialquilsiloxanos (vide, por exemplo, a patente americana No. 3.296.063 ou 4.999.120). O pedido de patente americana No. 10/933.271 (publicado como US20050142360) descreve composições para acabamento de fiação que também podem ser usadas.

Os exemplos a seguir são apresentados para exemplificar as concretizações da invenção, não pretendendo restringir a invenção às concretizações específicas estabelecidas. Salvo se indicado de outra forma, todas as partes e porcentagens são em peso. Todos os valores numéricos são aproximados. Quando forem dadas faixas numéricas, fica entendido que as concretizações fora das faixas estabelecidas, podem ainda enquadrar-se no escopo da invenção. Os detalhes específicos descritos em cada exemplo não deve ser interpretado como características necessárias da invenção.

EXEMPLOS

25 Fibras

As amostras de polímero do Exemplo 11, Exemplo 17 e Comparativo G são fiadas num feixe multifilamentado de 24 fibras com seções transversais redondas numa linha de fiação de fibra (Fourne) equipada com vinte e quatro dispensadores de 25x1 mm, uma temperatura de topo de fiação de 260°C, uma temperatura de fusão de 302°C e uma velocidade de bobinadeira de 70 m/min. O denier do feixe resultante é de 95 a 100 denier 9g/9000 m).

Tabela 10

Tamanho da bomba (cm ³ /rev)	1,12
Velocidade da bomba (rpm)	10
Tamanho da tela, malha (μ m)	325(45)
Pressão de descarga da extrusora (MPa)	2

As fibras são reticuladas passando-se seis vezes por uma máquina de reticulação por feixe eletrônico operando a uma dosagem de feixe eletrônico de 32 KGy/passagem, dando um nível de dosagem total de 192 KGy. Entre uma passagem e outra, as fibras são resfriadas até -10°C.

O comportamento de tração das fibras reticuladas e não reticuladas resultantes é medido de acordo com os Métodos de Teste BISFA para Fios Elásticos Desnudos, Capítulo 6: Propriedades de Tração utilizando grampos da Opção C e velocidade de teste da Opção A. A tenacidade e o alongamento na ruptura são reportados de uma média de 5 replicações. O comportamento de recuperação da fibra reticulada é também medido utilizando os Métodos de Teste BISFA para Fios Elásticos Desnudos, Capítulo 7: Propriedades Viscoelásticas Procedimento A onde a fibra é ciclicamente carregada a 300 por cento de deformação. A deformação permanente percentual é calculada no início do sexto ciclo conforme especificado no método de teste. O relaxamento de tensão de fibras reticuladas é medido a partir de 10 por cento de deformação a temperaturas alternadas de 21°C e 40°C. No experimento, 13 voltas de fibras enfeixadas com uma circunferência de 324 mm são montadas numa máquina de teste Instron através de dois ganchos resultando num comprimento de calibre de 162 mm. A amostra é estirada até 10 por cento de deformação a uma taxa de 100 por cento de alongamento/minuto a 21°C e então mantida assim por 10 minutos. O tratamento térmico posterior é o seguinte: 10 minutos a 40 °C em banho maria, 10 minutos a 21°C ao ar, 10 minutos a 40°C em banho maria e 10 minutos a 21°C ao ar. O tempo para transferir a amostra entre o banho maria e a câmara de refrigeração a ar é de 6 segundos. Durante todo o processo, a carga é monitorada. A alteração de carga percentual da carga a 35 minutos e da carga a 45 minutos é calculada utilizando a seguinte fórmula:

$$\% \text{ alteração de carga} = \frac{L(t=35 \text{ min}) - (t=45 \text{ min})}{(L(t=35 \text{ min}))}$$

onde $L(t=35 \text{ min})$ e $L(t=45 \text{ min})$ são cargas a 35 minutos e a 45 minutos, correspondendo ao período médios do último
 5 banho maria a 40°C e exposições ao ar a 21°C , respectivamente. As propriedades das fibras constam da Tabela 11.

Tabela 11 - Propriedades das Fibras

Não Reticuladas			Reticuladas			
Ex.	Tenaci- dade (gf/ denier)	Along. Ruptu- ra (%)	Tenaci- dade (gf/ denier)	Along. ruptura (%)	Deform. permanente (%)	Alteração de carga percentual
11	3,7	720	5,0	669	133	4
G*	6,4	423	7,7	382	137	25

Nas fibras preparadas tanto do polímero do Exemplo 11
 10 como Comparativo G, a reticulação resulta num aumento da tenacidade com alguma perda de alongamento. Os dois exemplos mostram deformação permanente similar de aproximadamente 135 por cento. O Exemplo 11 mostra relaxamento de tensão mais baixo do que o Comparativo G e
 15 uma sensibilidade menor à temperatura. A alteração de carga percentual entre 40°C (35 min) e 21°C (35 min) constam da Tabela 9. A fibra preparada com o polímero do Exemplo 11 mostra alteração na carga de apenas 45, ao passo que a fibra do exemplo Comparativo G mostra uma
 20 alteração de 25%. A sensibilidade à baixa temperatura no relaxamento de tensão é importante para manter uma longa vida útil para as bobinas de fibra. A sensibilidade à alta temperatura no relaxamento de tensão pode levar a defeitos na bobina durante o armazenamento numa unidade
 25 de armazenamento controlada não climatizada, já que a fibra relaxa e se contrai devido a flutuações de temperatura. Isso pode causar problemas tais como comportamento de desenrolamento precário de fibra e quebras na fibra no processamento a jusante posterior da
 30 fibra.

Produção de Fibra

As fibras monofilamentadas de 40 denier são fiadas sob fusão em bobinas de 100 a 300g utilizando o Ex. 19A e Ex. 19B da invenção e o Ex.19K comparativo (AFFINITY®EG8100(The Dow Chemical Company)) com um dispensador circular de 2,7 x 0,9 mm. Com densidade e índice de fusão similar ao Ex. 19A e Ex. 19B, o Ex. 19K é um copolímero de etileno-octeno com 0,870 g/cc de densidade conforme determinado por ASTM D-792 e 1 MI, conforme determinado de acordo com ASTM D-1238, Condição 190°C/2,16 kg. As temperaturas de fiação variam de 280°C a 290°C para Ex. 19A e Ex. 19B. O Ex. 19K é fiado a 290°C e 300°C apenas devido à quebra excessiva da fibra quando fiada a uma temperatura mais baixa. Entre o dispensador e o cilindro de recolhimento, há uma câmara de resfriamento rápido com ar frio com 2m de comprimento para solidificar a fibra. Um acabamento de fiação à base de silicone, Lurol 8517 (Goulston Technologies) é aplicado a 2% em peso à superfície da fibra através de um aplicação de acabamento de fiação após a fibra ter se solidificado do fundido. Em seguida, a fibra é enrolada numa bobina com velocidades variando de 400 a 600 m/min. A temperatura de fiação e as velocidades de enrolamento são variáveis de processamento utilizadas para se adaptar à resposta de tração da fibra resultante. Antes da fiação, as resinas de cada um dos exemplos são combinadas com 3000 ppm de Cyanox 1790 (Cytec Industries) e 3000 ppm de Chimasorb 944 (Ciba Specialty Chemicals) como antioxidantes.

EXEMPLO 1: Propriedades Mecânicas

Os comportamentos de tração de fibras fiadas do Ex. 19A, Ex. 19B e Ex.19K são medidos com base nos Métodos de Teste BISFA para Fios Elásticos Desnudos, Capítulo 6: Propriedades de Tração Opção A. As fibras F são testadas a 500 mm/min com um comprimento de calibre de 100 mm. São usadas presilhas pneumáticas (modelo 2712-001, Instron Corp). A tenacidade, alongamento na ruptura e carga a 300% de alongamento são reportadas de uma média de 5 réplicas.

O comportamento de recuperação das fibras é também medido utilizando os Métodos de Teste BISFA para Fios Elásticos Desnudos, Capítulo 7: Propriedades Viscoelásticas Procedimento A onde a fibra é ciclicamente carregada a 300% de deformação. A % de deformação permanente é calculada após o primeiro e quinto ciclo na curva de carregamento conforme especificado no método de teste. Como comparação, uma fibra XLA® reticulada comercial de 40 denier (The Dow Chemical Company) é também medida para comportamentos de tensão e recuperação.

As propriedades mecânicas das fibras fiadas do Ex. 19A, Ex. 19B, Ex.Comparativo 19K e Ex.Comparativo 19L que é um produto comercial de fibras XLA® de 40 denier (The Dow Chemical Company) são mostradas na Tabela 12. As condições de fiação para Ex. 19A, Ex.19B e Ex.19K são selecionadas de forma tal que o alongamento na ruptura seja comparável ao produto comercial do Ex. 19L. Os dados mostram que o Ex. 19A e Ex.19B precisam ser fiados a temperaturas mais baixas e velocidades mais altas do que o Ex. 19K e Ex.19L para se obter alongamento na ruptura similar. Isso sugere que pode-se potencialmente aumentar o rendimento produtivo ao se utilizar os exemplos da invenção.

Freqüentemente, é desejável uma tensão mais alta para o processamento de fibra a jusante. Nas aplicações em que a fibra é desenrolada positivamente (desenrolada sob relação de estiramento constante), a tensão da linha pode cair à medida que a fibra passa por diversas guias e elementos devido ao atrito. A fibra pode quebrar na máquina se a tensão da linha cair demais. A Tabela 12 mostra que o Ex. 19A e Ex. 19B apresenta cargas mais altas do que o Ex. 19K e Ex. 19L a 300% deformação, enquanto mantém alongamento na ruptura similar. Em particular, o Ex. 19A exibe carga significativamente mais alta a 300% (10,2g para Ex. 19A versus 7,0g para Ex.19L). Para fibras elásticas, um alto grau de recuperação é preferido após estiramento. Tanto o Ex. 19A e Ex.19B

mostram deformação permanente mais baixa (recuperação mais alta) do que o Ex.comparativo 19K e Ex.19L, com o Ex.19B mostrando deformação permanente significativamente mais baixa (48% após 5 ciclos para o Ex.19B versus 117% para Ex.19L).

Para algumas das fibras elásticas de acordo com concretizações da invenção, os interpolímeros em bloco da invenção tendo um M_w/M_n mais alto, como por exemplo, maior que cerca de 2,5, tão alta quanto cerca de 5, preferivelmente tão alta quanto cerca de 4, são preferidos para deformação permanente mais baixa do que as fibras fabricadas com os interpolímeros em bloco da invenção tendo M_w/M_n inferior a cerca de 2,5. A deformação permanente a 300% alongamento após um ciclo de histerese dessas fibras fabricadas com os polímeros com M_w/M_n mais alto não é maior que 60%, preferivelmente não maior que cerca de 50%, mais preferivelmente não maior que cerca de 40%, podendo ser tão baixo quanto 0%. Observou-se que o dietil zinco, utilizado como agente de translado, correlaciona-se com M_w/M_n , de forma tal que níveis mais altos de dietil zinco utilizados para polimerizar os polímeros em multibloco resultam M_w/M_n mais estreito e deformação permanente mais elevada.

EXEMPLO 2: Atrito Dinâmico com Pinos Cerâmicos e Metálicos

A propriedade de atrito é medida utilizando Transportador Eletrônico de Tensão Constante ou ECTT (Lawson Hemphill). Um esquema da montagem é ilustrado na Figura 10. O ECTT consiste de um cilindro de alimentação (1) e um cilindro de recolhimento (2) independentemente controlado por computador (não mostrado). A fibra é alimentada a uma tensão constante utilizando uma conexão alimentadora (3) (modelo KTF100HP, BTSR) sendo enrolada na outra extremidade a 100 m/min. As tensões antes e após um pino de fricção (4) são medidas com duas células de carga de 25 cN (Perma Tens 100p/100cN, Rothschild). Entre as células de carga, a fibra passa por um pino de fricção de

6,4mm de diâmetro a um ângulo de enrolamento de 90°. Dois pinos de fricção diferentes são usados para simular a variedade de superfícies que uma fibra pode encontrar durante o processamento pós-fiação. O primeiro tipo é um pino cerâmico (R.250S P2, Heany Industries) com uma aspereza de superfície de 0,32µm Ra. O segundo tipo de pino é consideravelmente mais liso com Ra de 0,14 µm e feito de aço polido chapeado com níquel. O coeficiente de atrito pode ser calculado utilizando a fórmula Euler:

$$\frac{T_2}{T_1} = e^{\mu\theta}$$

onde μ é o coeficiente de atrito, T_2 é a tensão após o pino, T_1 é a tensão antes do pino, e θ é o ângulo de enrolamento ($\pi/2$).

Os resultados do coeficiente de atrito dinâmico (COF) encontram-se na Tabela 13. Os dados mostram que o Ex.19A e Ex.19B da invenção possuem atrito menor do que o Ex.19K e Ex.19L em pinos cerâmicos e de aço. Um COF baixo é desejável já que um alto índice de atrito pode causar quebras na fibra nas aplicações de tecelagem e malharia. Para algumas fibras preferidas da invenção, o COF com metal polido pode ser relativamente baixo, tão baixo quanto cerca de 1,15 e menor, preferivelmente 1,1 ou menor, mais preferivelmente 1 ou menor, e tão baixo quanto cerca de 0,8. Os dados da Tabela 13 mostram que as fibras da invenção possuem COF mais baixo do que as fibras comparativas, embora todas as fibras tenham a mesma quantidade e tipo de acabamento de fiação.

EXEMPLO 3: Reticulação

Após a operação de fiação, as fibras são acondicionadas sob nitrogênio e reticuladas através de aplicação de feixe eletrônico para conferir resistência à alta temperatura. As fibras fiadas são irradiadas com uma dosagem de 192 KGy utilizando uma série de 6 passagens pela linha de feixe eletrônico (Ionmed, Espanha) com uma dosagem de 32 KGy para cada passagem. Entre cada passagem, as fibras são resfriadas até -10°C devido ao

aquecimento durante o processo de aplicação de feixe eletrônico.

A espectroscopia mecânica dinâmica (DMS) é conduzida num reômetro de alongamento RSA III (TA Instruments) para
5 medir a resistência térmica. Um feixe de fibras de 60 40 denier é preso em ambas as extremidades entre fixadores separados um do outro em 10mm. A amostra é então submetida a etapas sucessivas de temperatura de 25°C a 200°C a 3°C por etapa. Em cada temperatura, o módulo de
10 armazenamento, E' é medido a uma frequência de tensão de 10 rad/s e uma amplitude de tensão ciclando entre 0,1% e 5%. Uma força estática inicial de 5g é aplicada para evitar afrouxamento na amostra. O teste termina quando a temperatura atinge 200°C.

15 A Figura 11 mostra a resposta termomecânica dinâmica do Ex.19A, Ex.19B, Ex.19K e Ex.19L reticulados. O gráfico mostra que o Ex.19A e o Ex.19B têm um módulo dez vezes maior do que o Ex.19L entre 75°C e 110°C. A relação de módulo de armazenamento de $E'(25^\circ \text{C})/E'(100^\circ \text{C})$ está
20 relacionada na Tabela 14. As fibras dos polímeros da invenção possuem uma relação de módulo de armazenamento de 3 ou menor, ao passo que os exemplos comparativos possuem uma relação de módulo de armazenamento de 10 e maior. É desejável que a relação de módulo de
25 armazenamento da fibra seja tão próxima de 1 quanto possível. Tais fibras serão relativamente menos afetadas por temperatura e poderão prover vantagens de desempenho tais como tolerância melhorada ao calor durante armazenamento e aplicação de feixe eletrônico.

30 EXEMPLO 4: Comportamento de Desenrolamento

Uma propriedade de desempenho importante para fibras elásticas é que a fibra precisa ser desenrolada da bobina facilmente e sem quebras. A tensão de desenrolamento, sua variação e gradientes de tensão dentro da bobina podem
35 ser usados para inferir o desempenho de desenrolamento da bobina nas operações em unidades têxteis e de fabricação de fios. O ECTT é usado para medir a tensão de

desenrolamento final a uma velocidade de 200 m/min, conforme mostra a Figura 12. Os dados são coletados por um período de 5 minutos com os 3 últimos minutos de rastreamento sendo utilizados para se obter o desvio
5 médio e padrão da tensão de desenrolamento. Bobinas de 300g são utilizadas para o teste com 2 condições de armazenamento. Elas são armazenadas ou a 21°C por cerca de 1 dia após fiação ou num forno a 40°C por 12 horas para simular um envelhecimento acelerado. As medições da
10 tensão de desenrolamento são tomadas em 3 posições do carretel; superfície, 0,5cm onde cerca de metade das fibras são decapadas, e 0,5 cm, onde a maioria das fibras são decapadas.

Os resultados são mostrados na Figura 13, onde a tensão
15 de desenrolamento é plotada contra um tamanho de carretel. A Figura 13a mostra que o armazenamento a 21°C tanto para o Ex. 19A como para o Ex.L apresentam tensões de desenrolamento relativamente constantes com o tamanho do carretel, com o Ex. 19A mostrando tensão mais alta a
20 cerca de 1,6g versus cerca de 1,0g para o Ex.19L. Após ser submetida a armazenamento a 40°C por 12 horas, a tensão de desenrolamento para os dois exemplos aumenta, porém num nível mais alto para o Ex. 19L (Figura 13b). A
25 tensão de desenrolamento para o Ex.19A é relativamente constante com tamanho de carretel de 2,0 a 2,3g. Para o Ex.19L, a superfície apresenta uma tensão de desenrolamento de 1,4g na superfície e aumenta
significativamente até quase 3,0g com tamanho de carretel de 1,5cm. Devido à temperatura de fusão mais alta no
30 exemplo da invenção, o desempenho de desenrolamento é menos sensível à temperatura durante o armazenamento, podendo potencialmente ter vida útil mais longa do que o exemplo comparativo.

Tabela 12 - Propriedades Mecânicas das Fibras

	Condições de Fiação		Alongamento na ruptura (%)		Tenacidade (g/denier)		Carga a 300% (g)		Deformação permanente (%)	
	Temp. (oC)	Veloc. (m/min)	Médio	Desvio padrão	Médio	Desvio padrão	Médio	Desvio padrão	1 ciclo	5 ciclos
Exem- plo										
19A	290	500	534	22	1,0	0,1	10,2	0,2	64	93
19B	280	500	540	10	1,0	0,0	8,3	0,4	38	48
19K	300	400	536	10	1,2	0,1	6,3	0,0	89	103
19L	300	450	528	16	1,3	0,2	7,0	0,2	102	117

Tabela 13 - Coeficientes de Atrito Dinâmico

Exemplo	COF	
	Cerâmica	Metal
19A	0,63	1,09
19B	0,62	1,01
19K	0,81	1,21
19L	0,73	1,28

Tabela 14 - Relações de Módulo de Armazenamento
 $E' (25^{\circ}\text{C}) / E' (100^{\circ}\text{C})$

Exemplo	$E' (25^{\circ}\text{C}) / E' (100^{\circ}\text{C})$
19A	3
19B	2
19K	10
19L	14

5 Não-Tecidos

As resinas relacionadas na tabela abaixo são usadas nos exemplos seguintes:

Ex.	Resina	Class.	Fluxo Fundido	Densidade g/cc	Nota
19C	polímero da invenção		5MI	0,877	
19E	polímero da invenção		5MI	0,877	
19D	polímero da invenção		5MI	0,877	
19J	polímero da invenção		5,5MI	0,900	
19I	polímero da invenção		10MI	0,877	
19M	AFFINITY®	EG8200G	5MI	0,870	
19N	AFFINITY®		10MI	0,870	
19O	VERSIFY®	DE4300	25MFR	0,8665	equiv. a 8,3MI*
19P	VERSIFY®	DE3300	8MFR	0,8665	equiv. a 2,7MI*

Condições de Fiação

- As amostras de fibra são preparadas utilizando a Linha de Fibra Bicomponente Hills. A fiação de fibra consiste de duas extrusoras de rosca simples de 1", duas bombas de engrenagem Zenith, um dispensador de 144 orifícios com uma placa bloqueadora que reduz os orifícios disponíveis em 72, um gabinete de resfriamento rápido de fibra, e uma estação de enrolamento. O orifício capilar do dispensador tem 0,65 m de diâmetro com relação $L/D=3,85:1$. A temperatura de fusão é ajustada em 245°C . O rendimento é de 0,6 gramas por orifício por minuto (ghm). As fibras são fiadas utilizando-se dois métodos diferentes,

estiramento a ar e estiramento mecânico utilizando uma bobinadeira para coletar os fardos de fibra para o teste de propriedade.

Determinação de Aderência

5 "Ponto de Aderência" é definido como o ponto na linha de fiação em que a fibra está sólida o bastante para não aderir a um objeto. Os pontos de aderência geralmente são medidos enfileirando-se a fibra a velocidades fixadas (ex: 1000, 2000, 3000 m/min) e então pressionando-se uma
10 haste de vidro contra a superfície frontal do feixe de fibras no fundo do gabinete de resfriamento rápido. A haste de vidro é levantada lentamente até que ocorra adesão da fibra à haste. A distância do dispensador até o ponto no gabinete onde a haste de vidro aderiu às fibras
15 é registrada como o ponto de aderência. Essa medição é repetida 3 vezes a cada velocidade de fiação e calculada a média dos pontos de aderência. Ao medir o ponto de aderência ou coletar as fibras elásticas monocomponente, somente a extrusora lado-A foi utilizada para extrudar as
20 fibras.

Montagem do Aspirador/Tela Móvel para Estudo de Cordoalha (Agregados de fibra/filamento)

A Figura 14 é uma representação esquemática de uma montagem para simular condições numa linha de fiação
25 direta na qual pode ocorrer formação de cordoalhas. Trata-se de uma montagem de aspirador(3)/tela móvel(4) construída para estirar fibras (1A) pelo aspirador (3). As fibras (1B) após passar pelo aspirador (3) formam uma manta (2). Essa montagem utiliza um aspirador (3) (Air
30 Amplifier, modelo ITW Vortex 912/952 da Transvector Incorporation) com abertura de diâmetro de 1,625". Está localizado 60" (cerca de 150 cm) abaixo da face da matriz (não mostrada) da qual partem as fibras (1B). Também permite que o aspirador (3) fique abaixo o ponto de
35 aderência previsto na linha de fiação (calculado em cerca de 35" para o denier alvo). Utiliza-se uma pressão de entrada de 100 psi para um rendimento de 0,3 ghm.

Um sistema de tela móvel manualmente e suporte (4) cerca de 10" abaixo do aspirador (3) é instalado para coleta contínua das mantas de fibra (2). Seu objetivo é simular um formador de fio ou manta. No aspirador (3), acredita-se que o espaço confinado e a turbulência de ar gerem uma alta probabilidade de contatos fibra-fibra. Presume-se que essa condição ofereça a possibilidade de bloqueio das fibras. As fibras (1B) que colidem e que não possuem adesão significativa podem se separar mediante desaceleração na saída do aspirador. Ao contrário, uma coesão adesiva com força suficiente pode se propagar à medida que a fibra é estirada pelo aspirador (3). Presume-se que isso produza uma ligação contínua no sentido do eixo geométrico da fibra resultando numa estrutura conhecida como corda.

Teste de 100% Histerese para determinar a Deformação Imediata e Carga Retida

O aglomerado de fibras compreendendo 72 filamentos é preparado e captado no Instron com comprimento de medida de 3". A velocidade de cruzeta é ajustada em 10" por minuto. A cruzeta é levantada até que uma deformação de 100% seja aplicada, e então a cruzeta é retornada à mesma velocidade a 0% de deformação. Após retornar à 0% de deformação, a cruzeta é estendida a 10" por minuto até 100% deformação conforme calculado para o comprimento original de 3". O início da carga é considerado como a deformação permanente.

A carga reduzida é medida durante o primeiro alongamento e primeira retração da amostra a 30% deformação. A carga retida é calculada como a carga reduzida a 30% deformação durante a primeira retração dividida pela carga reduzida a 30% deformação durante o primeiro alongamento e então multiplicada por 100.

Medição de Ponto de Aderência

O ponto de aderência representa o ponto de congelamento de fundido formado sob cristalização induzida/aumentada por tensão durante o estiramento. Um ponto de aderência

mais baixo (mais próximo da matriz) é desejado para evitar formação de cordoalhas.

Tabela 15 - Pontos de Aderência para Diversas Fibras

Ex.	Ponto de aderência, cm
19I	42
19N	53
19O	62

Tabela 16 - Classificação Visual de Formação de Manta

5 Comparável

Amostras	Classif. Visual Formação de Manta
19I	A
19N	C
19O	B

No teste de classificação visual de formações de manta, A é o melhor com menor formação de cordoalha, ao passo que C é o pior com maior formação de cordoalha. A Figura 15 é uma foto de três mantas para o Ex.19I, Ex.19N e Ex.19O.

- 10 Assim, os não-tecidos compreendendo as fibras feitas com os copolímeros ou interpolímeros em bloco da invenção terão menor grau de formação de cordoalha do que os não-tecidos (ex: de fiação direta e de fiação de fundido) feitos com as fibras compreendendo um copolímero
- 15 aleatório similar. Por similar entende-se que o índice de fusão e a densidade está na faixa de 10% entre si e que cada copolímero compreende os mesmos monômeros. Por formação melhorada de cordoalha entende-se que exista um número mínimo de agregados (feixes) de filamento/fibra.
- 20 Os agregados de filamento consistem de filamentos múltiplos em orientação paralela fundidos juntos. Para quantificar um tecido com boa formação (ou seja, formação mínima de cordoalha/agregados), mede-se o número de agregados de filamento para cada 2cm do comprimento. Cada
- 25 agregado de filamento tem pelo menos 10 vezes a largura da fibra no comprimento. Deve-se ter cautela ao incluir pontos de ligação térmica e por pressão no comprimento de 2cm. A contagem de linha linear de agregados de filamento é tomada com base num comprimento de 2cm em sentidos
- 30 aleatórios. Para uma boa formação de manta, o número de agregados de filamento é menor que 30/2 cm,

preferencialmente menor que 20/2cm, podendo ser tão baixo quanto cerca de 5/2cm, preferivelmente tão baixo quanto cerca de 1/2cm, especialmente tão baixo quanto 0/2cm (ou seja, livre de cordoalhas/agregados).

5 Deformação Imediata e Carga Retida

A Figura 16 mostra que as fibras feitas de acordo com concretizações da invenção podem também exibir baixa deformação imediata, após o teste num ciclo de histerese a 100% de deformação. A deformação imediata pode ser tão
10 baixa quanto 20%, preferivelmente tão baixa quanto cerca de 10% e tão baixa quanto 0% de deformação permanente, especialmente as fibras feitas com os copolímeros ou interpolímeros em bloco da invenção com densidades de cerca de 0,9g/cm³ ou menor, preferivelmente de cerca de
15 0,895 g/cm³ ou menor, mais preferivelmente de 0,89 g/cm³ ou menor, podendo ser tão baixa quanto cerca de 0,85 g/cm³.

Na Figura 17 observa-se que as fibras feitas com os polímeros da invenção apresentam deformação imediata mais
20 baixa do que as fibras AFFINITY® e VERSIFY®. A fibra com densidade mais alta mostra maior deformação permanente, conforme esperado. A 60% deformação, as fibras da invenção mostram carga retida mais alta do que AFFINITY® e VERSIFY®. conforme demonstrado na Figura 17 de Tabela
25 17. Isso porque as fibras da invenção apresentam forças de alongamento mais baixas.

Tabela 17 - Deformação Imediata e Carga Retida para Fibras Comparáveis

Ex.	Resinas	Veloc. Fiação m/min	Deformação permanente %	Carga retida %
19C	Polímero da invenção	750	8	14,6
19C	Polímero da invenção	1000	10	12,1
19E	Polímero da invenção	750	12	13,5
19E	Polímero da invenção	1000	17	12,1
19D	Polímero da invenção	750	15	10,7
19D	Polímero da invenção	1000	20	8,1
19M	AFFINITY® EG8200G	750	20	6,0
19M	AFFINITY® EG8200G	1000	23,2	5,4
19P	VERSIFY® DE3300	750	21	6,1
19P	VERSIFY® DE3300	1000	26	5,5

Exemplos Adicionais

Polímero do Exemplo 20

- 5 As polimerizações em solução contínua são conduzidas num reator bem misturado computadorizado. O solvente de alcanos mistos purificados (ISOPAR™E da ExxonMobil Chemical Company), etileno, 1-octeno, e hidrogênio (se utilizado) são combinados e alimentados a um reator de 40
- 10 galões. As alimentações ao reator são medidas por controladores de massa-fluxo. A temperatura da corrente de alimentação é controlada mediante uso de um trocador de calor refrigerado a glicol antes do ingresso no reator. As soluções de componente catalisador são medidas
- 15 utilizando-se bombas e medidores de fluxo de massa. O reator é operado cheio de líquido a uma pressão de aproximadamente 725 psig. Quando da saída do reator, água e aditivo são injetados na solução de polímero. A água hidrolisa os catalisadores e conclui as reações de

polimerização. A solução pós-reator é então aquecida em
preparação para uma desvolatização de duplo estágio. O
solvente e os monômeros não reagidos são removidos
durante o processo de desvolatização. O fundido de
5 polímero é bombeado para uma matriz para corte de pelota
submerso. As condições do reator são mostradas na Tabela
18.

O produto principal é coletado sob condições de reator
estáveis. Após várias horas, as amostras de produto não
10 apresentavam alteração substancial no índice de fusão ou
na densidade. Os produtos foram estabilizados com uma
mistura de IRGANOX®1010, IRGANOX®1076 e IRGAFOS®176.

Tabela 18

Ex.	C ₂ H ₄ lb/hr	C ₈ H ₁₆ lb/hr	Solv. lb/hr	H ₂ Sccm ¹	T °C	Conc. cat A1 ² ppm	Fluxo Cat A1 lb/hr	Conc. cat B2 ³ ppm	Fluxo cat B2 lb/hr	Conc. DEZ % peso	Fluxo DEZ lb/h	Conc. cocat1 ppm
21	130,7	196	713	1767	120	500	1,06	299	0,57	4,81	0,48	5634

Conc. cocat2 ppm	Fluxo Cocat2 lb/hr	[DEZ] ⁴ em polímero ppm	Taxa de polímero lb/hr	Conv ⁶ % peso polímero	% em peso polímero	Efic. ⁷
402	0,478	131	177	89	16,94	252

¹ padrão cm3/min

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

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

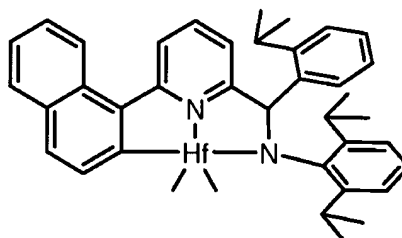
⁴ ppm no produto final calculado por balanço de massa

⁵ taxa de produção de polímero

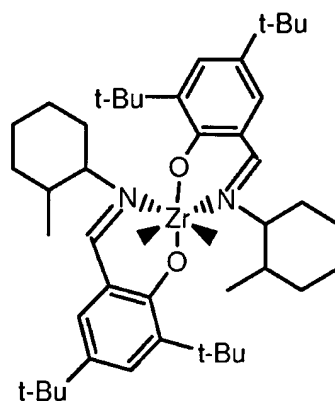
⁶ porcentagem em peso de conversão de etileno no reator

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

As estruturas para os dois catalisadores utilizados nos procedimentos acima (ou seja, Catalisadores A1 e A2) são mostradas abaixo:



catalisador A1



catalisador A2

5 O Polímero do Exemplo 20 é um copolímero de etileno/1-octeno em bloco tendo um teor de 1-octeno compósito de 11,1 mol por cento (33% em peso), uma densidade de compósito de 0,880 g/cc, um ponto de fusão de pico DSC de
 10 123°C, um nível de segmento duro baseado na medição por DSC de 0,4 mol % (1,6 por cento em peso), uma temperatura de cristalização ATREF de 91°C, um peso molecular médio numérico de 43.600 g/mol, um peso molecular médio ponderal de 119.900 g/mol e um índice de fusão a 190°C,
 15 2,16 kg de cerca de 1dg/min.

As Fibras 1, 2 e 3 são preparadas com o Polímero do Exemplo 20 em 40d, 70d e 140d, respectivamente. As fibras monofilamentadas são fiadas por fusão em 100 a 300 bobinas com um dispensador circular de 0,8mm a uma
 20 temperatura de fusão de cerca de 300° C. Entre o dispensador e o cilindro de recolhimento, há uma câmara de resfriamento por ar frio com 2m de comprimento para solidificar a fibra. Um acabamento de fiação à base de

silicone de Lurol 8517 (Gouston Technologies) é aplicado a 2% em peso à superfície da fibra através de um aplicador de acabamento de fiação após a fibra se solidificar do fundido. Em seguida, a fibra é enrolada numa bobina com velocidades variando de 400 a 600m/min. A temperatura de fiação e as velocidades de enrolamento são variáveis de processamento utilizadas para adaptar a resposta à tração da fibra resultante. Antes da fiação, as resinas de cada um dos exemplos são combinadas com 300 ppm de Cyanox 1790 (Cytex Industries) e 3000 ppm de Chimisorb 944 (Ciba Specialty Chemicals) como antioxidantes.

Fibras de Misturas de Polímero do Exemplo 20 e Polipropileno

PP1 é um homopolímero de polipropileno com um índice de fluxo de fundido a 230°C, 2,16 kg de 38 dg/min, um ponto de fusão DSC de 164°C e uma densidade de 0,90 g/cc.

PP2 é um homopolímero de polipropileno com um índice de fluxo de fundido a 230°C, 2,16 kg de 9,5 dg/min, um ponto de fusão DSC de 164°C e uma densidade de 0,90 g/cc.

PP3 é um homopolímero de polipropileno com um índice de fluxo de fundido a 230°C, 2,16 kg de 8,0 dg/min, um ponto de fusão DSC de 166°C e uma densidade de 0,90 g/cc.

PP4 é um homopolímero de polipropileno com um índice de fluxo de fundido a 230°C, 2,16 kg de 35 gd/min, um ponto de fusão DSC de 166°C e uma densidade de 0,90 g/cc.

As fibras são fiadas de várias misturas de Polímero do Exemplo 20 e polipropileno conforme indicado nas Tabelas 19-21.

Tabela 19 - Fibras 40d

Fibra	Partes Polímero Ex.20	Partes PP
4	90	10PP1
5	90	10PP2

Tabela 20 - Fibras 70d

Fibra	Partes Polímero Ex.20	Partes PP
6	90	10PP3
7	90	10PP4
8	85	15PP4

Tabela 21 - Fibras 140d

Fibra	Partes Polímero Ex.20	Partes PP
9	90	10PP3
10	90	10PP3

Propriedades de Fibra para Polímero do Exemplo 20 e Misturas do mesmo com Polipropileno

As formulações relacionadas nas Tabelas 19-21 são misturadas sob fusão utilizando uma extrusora de dupla rosca antes da fiação da fibra. As misturas são misturadas em tambor rotativo antes da combinação. A mistura sob fusão é conduzida numa extrusora de dupla rosca de contra-rotação ZSK-25 (25mm) utilizando um design de rosca padrão para combinar misturas de polipropileno, nas seguintes condições: relação de comprimento para diâmetro (L/D) da rosca = 35, temperatura da matriz = 235°C, velocidade da rosca = 300 rpm, e nível do torque = 65 a 70%.

As Fibras 4 e 5 são fiadas utilizando-se uma matriz de perfil circular de 0,8mm a cerca de 300°C. As fibras 6-8 são fiadas utilizando-se uma matriz de perfil circular de 0,8mm a cerca de 290°C. As fibras 9 e 10 são fiadas utilizando-se uma matriz retangular 5:1 a 290°C. As condições adicionais estão relacionadas abaixo na Tabela 22.

Tabela 22

Tamanho da bomba (cm ³ /rev)	1,12
Velocidade da bomba (rpm)	10
Tamanho da tela, malha (μm)	325 (45)
Pressão descarga da extrusora (MPa)	2

As fibras 1, 4 e 5 são reticuladas passando-se seis vezes por uma máquina de reticulação por feixe eletrônico dando um nível de dosagem total de 176 KGy. Entre uma passagem e outra, as fibras são resfriadas até -10°C. As fibras reticuladas serão designadas como Fibra 1 CL, Fibra 4 CL e Fibra 5 CL, respectivamente.

Teor de Gel

O teor de gel percentual das fibras reticuladas é medido através do método de extração de xileno de acordo com

ASTM D2765-95a, aqui incorporado por referência. As fibras da mistura, Fibras 4 e 5, apresentaram teores de gel mais baixo do que a Fibra 1, como era esperado devido às respostas de cadeia dominante-cisão do polipropileno sob aplicação de feixe eletrônico. Porém, a mistura da Fibra 4 mostrou uma redução menor no teor de gel se comparada com a Fibra 1 do que a Fibra 5 e esse nível de redução de gel é menor do que a relação de mistura física. Isso sugere que alguma porção do polipropileno pode ser reticulada. Os teores de gel são apresentados na Tabela 23

Tabela 23 - Teor de Gel para a Fibra 1 CL e Fibra 5 CL

	% em peso teor de gel	% em peso diferença Teor de Gel da Fibra 1
Fibra 1 CL	63,3	-
Fibra 4 CL	60,8	2,5
Fibra 5 CL	57,3	6,0

Comportamento Térmico

O comportamento térmico das Fibras 1, 4 e 5 foi estudado através de DSC. As Figuras 18 e 19 mostram os comportamentos de aquecimento e resfriamento, respectivamente. Na Figura 18, o pico de fusão do polipropileno a 164°C foi claramente preservado na fibra da mistura. Acredita-se que a temperatura de fusão mais alta do polipropileno permitirá que as fibras da mistura apresentem melhora no desempenho no processo de tingimento por cone com CSY PET/algodão, no qual a temperatura de tingimento requerida é de 130°C. Na Figura 19, observa-se que o pico de cristalização original de polipropileno a 125°C desapareceu no processo de resfriamento de mistura. Sem a pretensão de se vincular a nenhuma teoria específica, postula-se que o efeito de superaquecimento levou o pico de cristalização do componente de polipropileno a ser mais baixo na mistura.

Comportamento de Tração

O comportamento de tração das fibras não reticuladas é medido utilizando-se um Aparelho de Teste Instron Universal (Instron, Corp.) a 508 mm/min com um

comprimento de medida de 102 mm.

São usadas presilhas pneumáticas (modelo 2712-001, Instron Corp) com uma pressão de pega de 60 psi (cerca de 413 kPa). A tenacidade, alongamento na ruptura e a carga a 300% de alongamento são reportados de uma média de 5 réplicas. Os dados sobre tração a 23°C é apresentado nas Tabelas 24-27.

Tabela 24 - Propriedades de Tração para fibras de mistura 40d não reticuladas

	Fibra 1	Fibra 4	Fibra 5
Carga a 300% (g)	10,5	9,3	13,4
Alongamento na ruptura(%)	475	508	458
Carga na ruptura (g)	40,1	39,1	39,8

10 Tabela 25 - Propriedades de Tração para fibras de mistura 70d não reticuladas

	Fibra 2	Fibra 6	Fibra 7	Fibra 8
Carga a 300% (g)	6,8	10,6	9,7	11,3
Alongamento na ruptura(%)	614	606	598	532
Carga na ruptura (g)	51	63,3	59,6	50,8

Tabela 26 - Propriedades de Tração para fibras de mistura 140d não reticuladas

	Fibra 3	Fibra 9	Fibra 10
Carga a 400% (g)	19,8	26,5	25,2
Alongamento na ruptura(%)	630	637	635
Carga na ruptura (g)	97	127,4	114,3
Deformação permanente w/300%def.	44	64	-

O teste de tração a temperaturas elevadas é conduzido num Instron em câmara ambiente. As fibras são estiradas até uma dada relação de tração (ex. 3X) numa folha de Teflon, então termicamente tratada a uma temperatura predefinida (ex: 95°C) durante 10 minutos para simular o processo de afluxo. Uma janela de papelão (1" comprimento) é então colocada sobre as fibras estiradas. Uma fita 3M Scotch é usada para fixar a fibra no papelão, para evitar que as fibras se contraíssem, simulando o estado de estiramento da fibra em fio fiado no núcleo. O papelão com a fibra é então fixado com grampo. Antes do estiramento por tração, a parte média da janela é cortada para permitir estiramento da fibra. As propriedades da fibra são

testadas à temperatura de tingimento por cone (ex: 95°C).
Tabela 27 - Propriedades de Tração a Alta Temperatura de
fibras 40d

		Fibra 1	Fibra 4	Fibra 5
95°C	carga fratura (g)	10,2	11,2	7,6
95°C	along.na ruptura (%)	148	115	75
120°C	carga fratura (g)	5,7	7,7	6,3
120°C	along.na ruptura (%)	102	113	124

Atrito Dinâmico com Pinos Metálicos

5 A propriedade de atrito é medida utilizando-se Transportador Eletrônico de Tensão Constante ou ECTT ST200 (Lawson Hemphill). Um esquema da montagem é ilustrado na Figura 12. O ECTT ST200 consiste de um alimentador de fio elastomérico (EYF) (1) e de um
10 cilindro de recolhimento (2) independentemente controlado por computador (não mostrado). Uma tração de 1,5X foi aplicada (relação entre a velocidade linear de recolhimento e a velocidade linear de EYF). Esse valor de tração é uma referência obtida dos dados históricos de
15 separação de tração procedentes das máquinas de urdidura comerciais. Uma peça de cilindro de desenrolamento LIBA 23E-1100 82mm tipo cesto padrão comercial (LIBA Maschinenfabrik GmbH) é colocada entre o EYF e o cilindro de recolhimento (elemento de atrito). As tensões são
20 medidas com uma célula de carga simples de 10 cN (Perma Tens 100p/50cN, Rothschild).

Duas configurações em ECTT são usadas para calcular o COF dinâmico LIBA na mesma relação de velocidade 1,5X.

a). A linha de enfição de filamento não inclui o
25 elemento de atrito (linha interrompida na Fig. 12). A tensão da célula de carga é indicada como T_0 , ou seja, a tensão presumida antes do elemento de atrito; e

b). O filamento é enrolado a 180° no elemento de atrito. A leitura de tensão na célula de carga é T_1 , a tensão
30 após o elemento de atrito, também designada "tensão disponível".

O coeficiente de atrito pode ser calculado utilizando a fórmula Euler:

$$\frac{T_0}{T_1} = e^{\mu\theta}$$

onde μ é o coeficiente de atrito.

Os resultados de coeficiente de atrito dinâmico (COF) constam da Tabela 28.

Um COF baixo é desejável já que um alto índice de atrito pode freqüentemente causar quebras na fibra nas aplicações de tecelagem e malharia. Para algumas fibras preferidas da invenção, o COF com metal polido pode ser relativamente baixo, tão baixo quanto cerca de 0,6 e menor, preferivelmente 0,5 ou menor, mais preferivelmente 0,4 ou menor, e tão baixo quanto cerca de 0,3. Preferivelmente, o COF não é superior a 1,0, mais preferivelmente não superior a 0,9 e o mais preferivelmente não superior a 0,7.

Tabela 28

	Fibra 1CL	Fibra 4CL	Fibra 5CL
COF Dinâmico	0,521	0,433	0,389

A espectroscopia mecânica dinâmica (DMS) é conduzida num reômetro de alongamento RSA III (TA Instruments) para medir a resistência térmica. Um feixe de fibras de 60 40 denier é preso em ambas as extremidades entre fixadores separados um do outro em 10mm. A amostra é então submetida a etapas sucessivas de temperatura de 25°C a 200°C a 3°C por etapa. Em cada temperatura, o módulo de armazenamento, E' é medido a uma freqüência de tensão de 10 rad/s e uma amplitude de tensão ciclando entre 0,1% e 5%. Uma força estática inicial de 5g é aplicada para evitar afrouxamento na amostra. O teste termina quando a temperatura atinge 200°C.

A Figura 20 mostra a resposta termomecânica dinâmica da Fibra 1CL, Fibra 4CL e Fibra 5CL. O gráfico mostra que o módulo de armazenamento para as Fibras 4 CL e Fibras 5CL é maior do que o da Fibra 1 CL.

Morfologia de Fibras de Misturas de Polímero do Exemplo 20 e Polipropileno

A morfologia das fibras é estudada através de coloração

com rutênio utilizando Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). A coloração com rutênio não colore o polipropileno. As fibras são aparadas com uma lâmina para isolar as regiões de interesse. Para seções transversais perpendiculares, as fibras são colocadas num molde de encaixe plano, carregadas com resina epóxi Epofix e deixadas curar por 16 horas a 40°C. Para seções transversais longitudinais, filamentos de fibras são primeiramente sonificados em metanol antes da coloração.

5 As fibras são deixadas secar e colocadas sobre uma lâmina de vidro utilizando fita adesiva dupla face para permitir que pendessem livremente do lado oposto à fita. As fibras são pré-coradas com vapores de RuO_4 por 1 hora à temperatura ambiente. A solução corante é preparada pesando-se 0,2g de cloridrato de rutênio (III) ($\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) num frasco de vidro com tampa roscada, adicionando-se 10 ml de hipoclorito de sódio aquoso a 5,25% ao recipiente. A lâmina de vidro contendo as fibras é colocada no frasco de corante para suspender as fibras

15 soltas cerca de 1" acima da solução corante.

20 Após a coloração, as fibras são removidas do frasco e colocadas num béquer de água deionizada e sonificadas por aproximadamente 2 minutos para remover qualquer RuO_4 residual da amostra. Para orientar as fibras de forma que as seções pudessem ser coletadas longitudinalmente, um pequeno pedaço de fibra colorida é cortado em aproximadamente 3mm de comprimento e colocado num molde de inserção plano. Um pedaço de fita adesiva dupla face é colocado na ponta do molde e a fibra é aderida à fita

25 para mantê-la estática durante o processo de inserção. Uma única fibra é inserida com epoxi Epofix e deixada curar a 38°C por 16 horas. Uma vez curado, o bloco é removido do molde de inserção e a fita adesiva dupla face removida da ponta do molde de forma a expor a

30 fibra. O bloco é aparado em cerca de aproximadamente 0,1mm a 0,3 mm com a fibra no centro do epóxi de inserção.

35

Imagens TEM em campo claro são coletadas num JEOL JEM 1230 operado a uma tensão de aceleração de 100 kV utilizando câmeras digitais Gatan 791 e 794. As imagens são posteriormente processadas utilizando Adobe Photoshop 7,0.

As Figuras 21 e 22 mostram imagens TEM de uma amostra da Fibra 4 cortada perpendicularmente e longitudinalmente, respectivamente, no sentido de orientação da fibra, com baixa ampliação (aproximadamente 3.000X).

Inesperadamente, o componente de polipropileno na mistura, observado como áreas brancas nas imagens TEM, é uniformemente distribuído como nano-cilindros no sentido perpendicular, e como hastes alongadas no sentido longitudinal. As Figuras 23 e 24 mostram as imagens correspondentes numa ampliação mais alta (cerca de 30.000X). Essas imagens mostram ainda que o componente de polipropileno na mistura estava em nanoescala (<50 μm). Essa estrutura de mistura polimérica em nanoescala é nova e, sem a pretensão de se vincular a nenhuma teoria específica, acredita-se isso pode contribuir para melhorar as propriedades.

As Figuras 25 e 26 mostram imagens TEM numa ampliação de cerca de 30.000X de uma amostra de Fibra 4 que foi cortada perpendicularmente no sentido de orientação da fibra e comparam as morfologias dos cortes superficial e central, respectivamente, para a dispersão dos domínios de polipropileno. As imagens mostraram que não houve concentração de polipropileno na superfície da fibra. Não houve nenhuma diferença na morfologia entre as áreas superficiais e centrais numa seção transversal da fibra.

As Figuras 27 e 28 mostram imagens TEM numa ampliação de 30.000X de uma amostra de Fibra cortada nos sentidos perpendicular e longitudinal, respectivamente. Observou-se que para um polipropileno com peso molecular mais alto, ainda eram observadas fases de polipropileno em nanoescala.

Propriedades do Polímero do Exemplo 20 e Misturas com

Polipropileno utilizadas nos Exemplos de Fibra

Resistência de Fundido vs. Estirabilidade a 200°C

A resistência de fundido e a estirabilidade para o Polímero do Exemplo 20 e a mistura com polipropileno
5 utilizado nas Fibras 6, 9 e 10 foram medidas a 200°C. Os resultados são mostrados na Figura 29. A mistura mostrou resistência de fundido mais alta do que o Polímero do Exemplo 20 e a estirabilidade foi comparável.

Teste de Abrasão

10 Uma amostra de Polímero do Exemplo 20 e uma amostra da mistura utilizada na Fibra 5 foram extrudadas numa haste com 2,5mm de diâmetro. Um fio de cobre foi pressionado sobre a haste e forçado para arranhar a superfície repetidamente por uma hora com 8000 ciclos. As
15 superfícies das amostras de haste arranhada são mostradas nas Figuras 30 e 31. Conforme pode ser observado, as duas amostras mostram alguma resistência à abrasão, porém, a amostra contendo polipropileno mostra menor danificação na superfície do que a amostra do Polímero do Ex.20
20 somente.

Resultados de Entalhe por TMA

As medições de entalhe por TMA foram conduzidas em placas reticuladas moldadas por compressão. A profundidade de penetração para uma carga constante contra temperatura
25 para as Fibras 1, 4 e 5 é mostrada na Figura 32. Conforme pode ser observado, todas as três fibras tiveram bom desempenho, embora as Fibras 4 e 5 tenham mostrado resistência melhorada ao entalhe. Essa característica pode melhorar o desempenho em processos tais como
30 tingimento por cone quando a fibra pode ser mais resistente a arranhões e rupturas devido ao contato com fibras duras.

Conforme demonstrado acima, concretizações da invenção provêm fibras feitas de uma mistura de copolímeros em
35 multibloco exclusivos de etileno e α -olefina e polímeros à base de propileno. As fibras podem ter uma ou mais das seguintes vantagens: boa resistência à abrasão; baixo

coeficiente de atrito; temperatura de serviço superior alta; força de recuperação/retração alta; baixo relaxamento de tensão (temperaturas alta e baixa); estiramento leve; alto alongamento na ruptura; inerte; 5 resistência química; resistência a UV. As fibras podem ser fiadas de fundido a uma taxa de fiação relativamente alta e temperatura mais baixa. As fibras podem ser reticuladas através de feixe eletrônico ou outros métodos de irradiação. Além disso, as fibras são menos aderentes, 10 resultando em melhor desempenho de desenrolamento e melhor vida útil, sendo substancialmente livres de cordoalhas (ou seja, emaranhado de fibra). Devido ao fato de as fibras poderem ser fiadas a uma taxa de fiação mais alta, o rendimento produtivo é alto. Tais fibras também 15 apresentam janelas de formação e processamento amplas. Outras vantagens e características são evidentes ao habilitado na técnica.

Embora a invenção tenha sido descrita com respeito a um número limitado de concretizações, as características 20 específicas de uma concretização não devem ser atribuídas a outras concretizações da invenção. Nenhuma concretização isolada é representativa de todos os aspectos da invenção. Em algumas concretizações, as composições ou métodos podem incluir numerosos compostos 25 ou etapas não mencionados na presente invenção. Em outras concretizações, as composições ou métodos não incluem, ou são substancialmente isentos de quaisquer compostos ou etapas não citados na presente invenção. Em outras concretizações, as composições ou métodos não incluem, ou 30 são substancialmente isentos de quaisquer compostos ou etapas não citadas na presente invenção. Embora algumas concretizações sejam descritas como compreendendo "pelo menos" um componente ou etapa, outras concretizações podem incluir um e apenas um tal componente ou etapa.

35 Há variações e modificações das concretizações descritas. O método para fabricar a resina é descrito como compreendendo diversas ações ou etapas. Essas etapas ou

ações podem ser praticadas em qualquer seqüência ou ordem, salvo se indicado de outra forma. Finalmente, qualquer número aqui descrito deve ser interpretado como significando um número aproximado, independentemente se a

5 palavra "cerca de" ou "aproximadamente" é utilizada ao descrever o número. As reivindicações em anexo pretendem abranger todas essas modificações e variações incluídas no escopo da invenção.



REIVINDICAÇÕES

1. Fibra, caracterizada pelo fato de ser obtida de ou compreender uma mistura de pelo menos um polímero à base de propileno e pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina, sendo que o interpolímero de etileno de etileno/ α -olefina possui uma ou mais das seguintes propriedades antes da reticulação:

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

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

(b) um M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e um calor de fusão, ΔH em J/g e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius definidos como a diferença de temperatura entre o pico DSC mais alto e o pico CRYSTAF mais alto, onde os valores numéricos de ΔT e ΔH possuem 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,

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

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

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

(d) uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada utilizando TREF, sendo que a fração possui um teor de comonômero molar pelo menos 5 por cento maior do que o de uma fração de interpolímero de etileno

aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, onde dito interpolímero de etileno aleatório comparável compreende o(s) mesmo(s) comonômero(s) e um índice de fusão, densidade e teor de
 5 comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina.

2. Fibra, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ser
 10 definido por uma recuperação elástica, Re, a 300 por cento de deformação e 1 ciclo medido de uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina e uma densidade, d, em gramas/centímetro cúbico, sendo que a recuperação elástica e a densidade satisfazem
 15 a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ α -olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada:

$$Re > 1481 - 1629(d)$$

3. Fibra, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter
 20 pelo menos um ponto de fusão, Tm, em graus Celsius, e uma densidade, d, em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos das variáveis correspondem à relação:

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$$

e sendo que o interpolímero possui um M_w/M_n de cerca de
 25 1,7 a cerca de 3,5.

4. Fibra, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina possuir um M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5 e ser definido por um calor de fusão, ΔH em J/g e uma quantidade delta,
 30 ΔT , em graus Celsius definidos como a diferença de temperatura entre o pico DSC mais alto menos o pico CRYSTAF mais alto, sendo que ΔT e ΔH satisfazem as seguintes relações:

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ maior que}$$

35 zero e até 130 J/g, ou

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

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

- 5 5. Fibra, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero possuir uma densidade de cerca de 0,860 g/cc a cerca de 0,895 g/cc e uma deformação permanente à compressão a 70°C inferior a cerca de 70%.
- 10 6. Fibra, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de α -olefina ser estireno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, 1-deceno ou uma combinação dos mesmos.
- 15 7. Fibra, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o polímero à base de propileno estar presente numa quantidade de entre cerca de 2,5% em peso a cerca de 20% em peso.
8. Fibra, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a fibra ser reticulada.
- 20 9. Fibra, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de a fibra ser reticulada através de irradiação fotônica, irradiação de feixe eletrônico ou agente reticulador.
- 25 10. Fibra, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de a porcentagem de polímero reticulado ser de pelo menos 20 por cento conforme medido pela porcentagem em peso de géis formados.
11. Fibra, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o polímero à base de propileno ser um
- 30 polipropileno altamente cristalino.
12. Fibra, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ser uma fibra bicomponente.
13. Fibra, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter um coeficiente de atrito inferior a
- 35 cerca de 0,6, sendo que o interpolímero não é misturado com nenhuma carga.

14. Tecido, caracterizado pelo fato de compreender a fibra, conforme definida na reivindicação 1.

15. Tecido, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de ser uma folha não tecida
5 compreendendo fibras feitas através de fiação em solução ou fiação de fundido.

16. Tecido, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de ser elástico.

17. Tecido, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de ser fiado.
10

18. Tecido, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de ser de malha.

19. Tecido, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de ser de malha circular, malha
15 de urdimento ou malha comum.

20. Tecido, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de ter uma recuperação percentual MD de pelo menos 50 por cento a 100 por cento de deformação.

21. Fio, caracterizado pelo fato de compreender a fibra, conforme definida na reivindicação 1.
20

22. Fio, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de ser revestido.

23. Fio, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado
25 pelo fato de ser revestido com fios de algodão ou fios de náilon.

24. Fibra, caracterizada pelo fato de poder ser obtida de ou compreender uma mistura de pelo menos um polímero à base de propileno e pelo menos um interpolímero de
30 etileno/ α -olefina, sendo que o interpolímero de etileno/ α -olefina possui uma ou mais das seguintes propriedades antes da reticulação: (a) tem pelo menos uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada utilizando TREF, sendo que a fração possui um
35 índice de bloco de pelo menos 0,5 e de cerca de até 1 e uma distribuição de peso molecular, Mw/Mn maior que cerca de 1,3; ou (b) possui um índice médio de bloco maior que

zero e de cerca de até 1,0 e uma distribuição de peso molecular, Mw/Mn, maior que cerca de 1,3.

25. Fibra, de acordo com a reivindicação 24, caracterizada pelo fato de a α -olefina ser estireno, propileno, 1-butenos, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, 1-deceno ou uma combinação dos mesmos.

26. Fibra, de acordo com a reivindicação 24, caracterizada pelo fato de o polímero à base de propileno estar presente numa quantidade entre cerca de 2,5% em peso a cerca de 20 por cento em peso.

27. Fibra, de acordo com a reivindicação 24, caracterizada pelo fato de ser reticulada.

28. Fibra, de acordo com a reivindicação 27, caracterizada pelo fato de ser reticulada através de irradiação fotônica, irradiação de feixe eletrônico ou agente reticulador.

29. Fibra, de acordo com a reivindicação 27, caracterizada pelo fato de a porcentagem de polímero reticulado ser de pelo menos 20 por cento conforme medido pela porcentagem em peso de géis formados.

30. Fibra, de acordo com a reivindicação 24, caracterizada pelo fato de o polímero à base de propileno ser polipropileno altamente cristalino.

31. Fibra, de acordo com a reivindicação 24, caracterizada pelo fato de ser uma fibra bi-componente.

32. Fibra, de acordo com a reivindicação 24, caracterizada pelo fato de ter um coeficiente de atrito inferior a cerca de 0,6, sendo que o interpolímero não é misturado com nenhuma carga.

33. Tecido, caracterizado pelo fato de compreender a fibra, conforme definida na reivindicação 24.

34. Tecido, de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo fato de ser uma folha não tecida compreendendo fibras feitas através de fiação em solução ou fiação de fundido.

35. Tecido, de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo fato de ser elástico.

36. Tecido, de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo fato de ser fiado.
37. Tecido, de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo fato de ser de malha.
- 5 38. Tecido, de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pelo fato de ser de malha circular, malha de urdimento ou malha comum.
39. Tecido, de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo fato de ter uma recuperação percentual
- 10 MD de pelo menos 50 por cento a 100 por cento de deformação.
40. Fio, caracterizado pelo fato de compreender a fibra, conforme definida na reivindicação 24.
41. Fio, de acordo com a reivindicação 40, caracterizado
- 15 pelo fato de ser revestido.
42. Fio, de acordo com a reivindicação 41, caracterizado pelo fato de ser revestido com fios de algodão ou fios de náilon.
43. Método para preparo de uma fibra ou tecido,
- 20 caracterizado pelo fato de compreender:
misturar sob fusão uma mistura de pelo menos um polímero à base de propileno e um interpolímero de etileno/ α -olefina; e
- extrudar a mistura numa fibra, sendo que o interpolímero
- 25 de etileno/ α -olefina possui uma ou mais das propriedades seguintes antes da reticulação:
- (a) um M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores
- 30 numéricos de T_m e d correspondem à relação:
- $$T_m \geq -858,91 - 1825,3(d) + 1112,8(d)^2 ; \text{ ou}$$
- (b) um M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e um calor de fusão, ΔH em J/g e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius definidos como a diferença de
- 35 temperatura entre o pico DSC mais alto e o pico CRYSTAF mais alto, onde os valores numéricos de ΔT e ΔH possuem 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,

onde o pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF é de 30°C ; ou (c) uma recuperação elástica, R_e , a 300 por cento de deformação e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos de R_e e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ α -olefina é substancialmente isento de uma fase reticulada:

15 $R_e > 1481 - 1629(d)$; ou

(d) uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada utilizando TREF, sendo que a fração possui um teor de comonômero molar pelo menos 5 por cento maior do que o de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, onde dito interpolímero de etileno aleatório comparável compreende o(s) mesmo(s) comonômero(s) e um índice de fusão, densidade e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 20 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina.

44. Método, de acordo com a reivindicação 43, caracterizado pelo fato de compreender ainda formar um tecido da fibra, sendo que o tecido é substancialmente 30 livre de cordoalha.

45. Composição, caracterizada pelo fato de compreender uma mistura de polímero à base de propileno e pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina, sendo que o interpolímero de etileno/ α -olefina possui uma ou mais das 35 seguintes propriedades antes da reticulação:

(a) um M_w/M_n de cerca de 1,7 a 3,5, pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em

gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de T_m e d correspondem à relação:

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

(b) um M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5 e um calor de fusão, ΔH em J/g e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius definidos como a diferença de temperatura entre o pico DSC mais alto e o pico CRYSTAF mais alto, onde os valores numéricos de ΔT e ΔH possuem as seguintes relações:

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ maior que zero e até } 130 \text{ J/g,}$$

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

onde o pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF é de 30°C ; ou (c) uma recuperação elástica, Re , a 300 por cento de deformação e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos de Re e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ α -olefina é substancialmente isento de uma fase reticulada:

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

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

sendo que o polímero à base de propileno está presente na forma de nanocilindros.

46. Composição, de acordo com a reivindicação 45, caracterizada pelo fato de o polímero à base de propileno estar presente numa quantidade entre cerca de 2,5% em peso a cerca de 20% em peso.

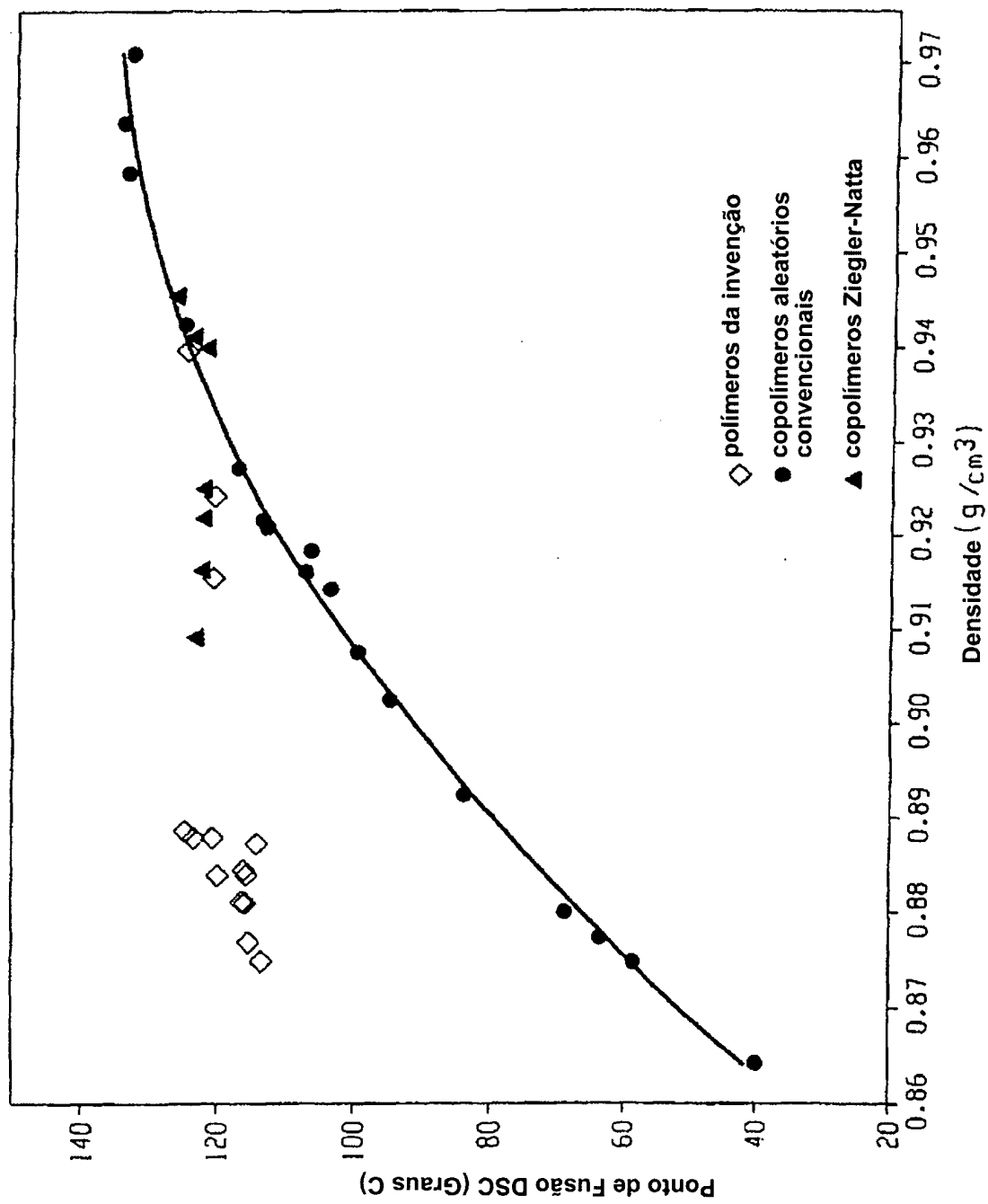


FIG. 1

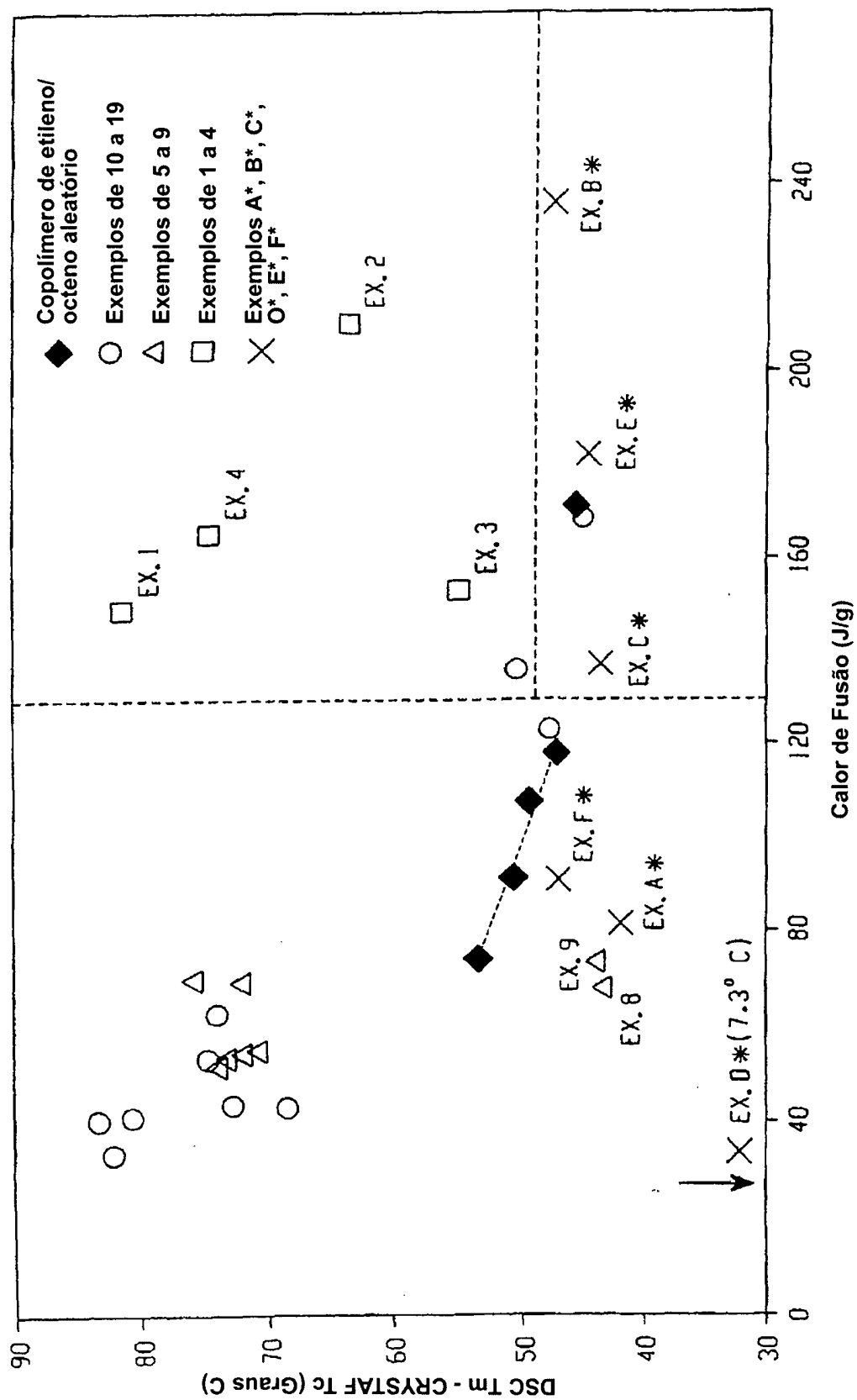


FIG.2

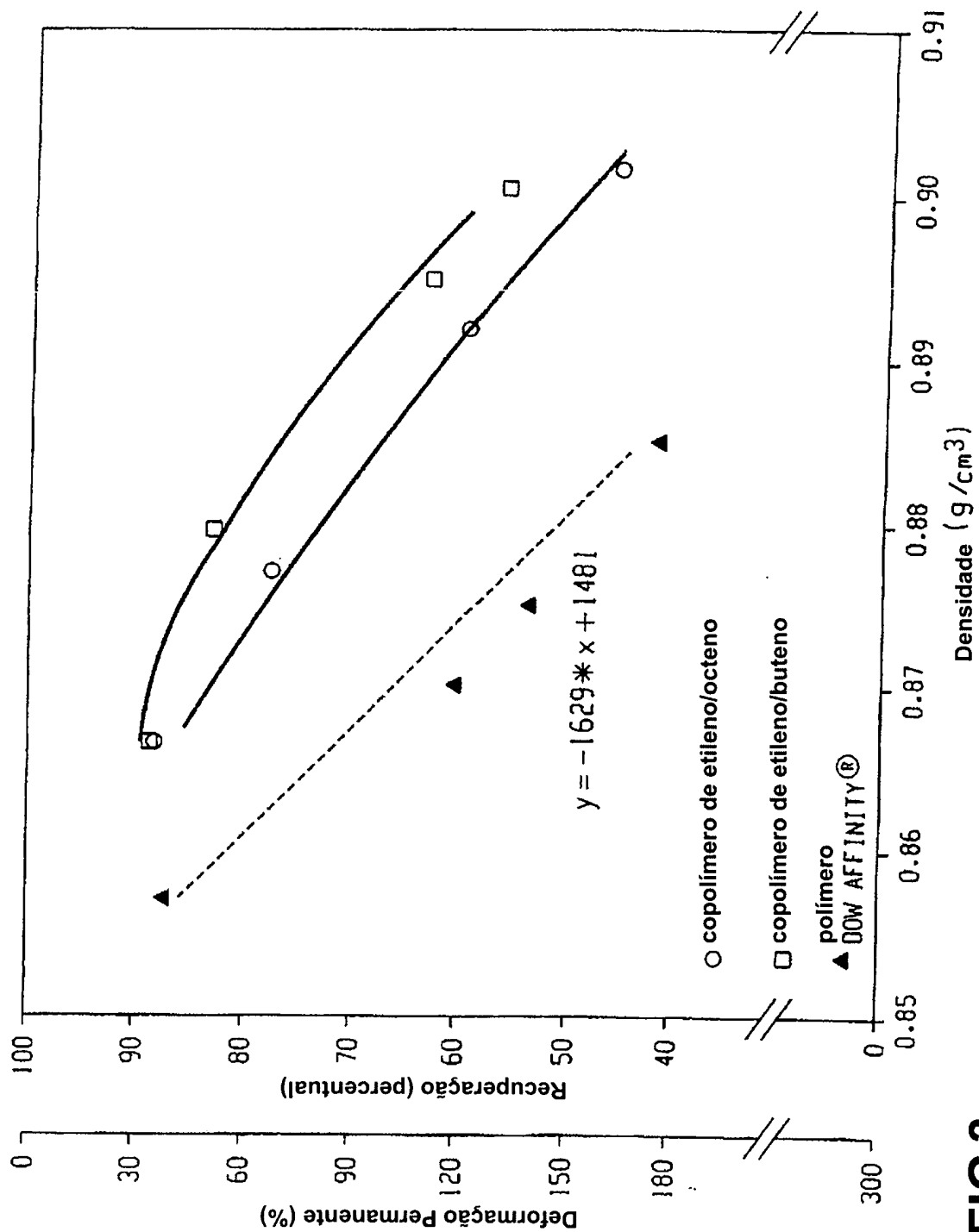


FIG.3

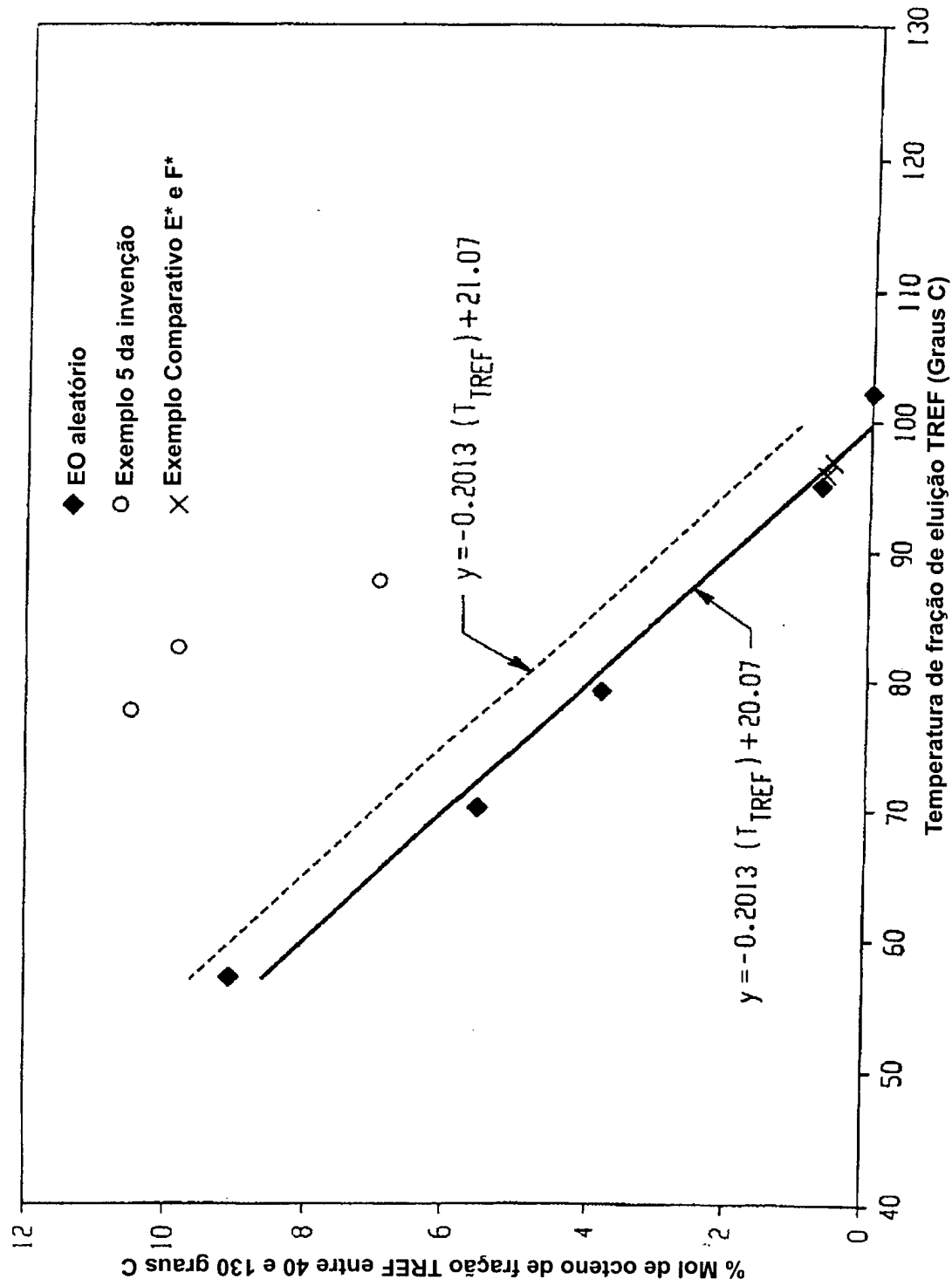


FIG.4

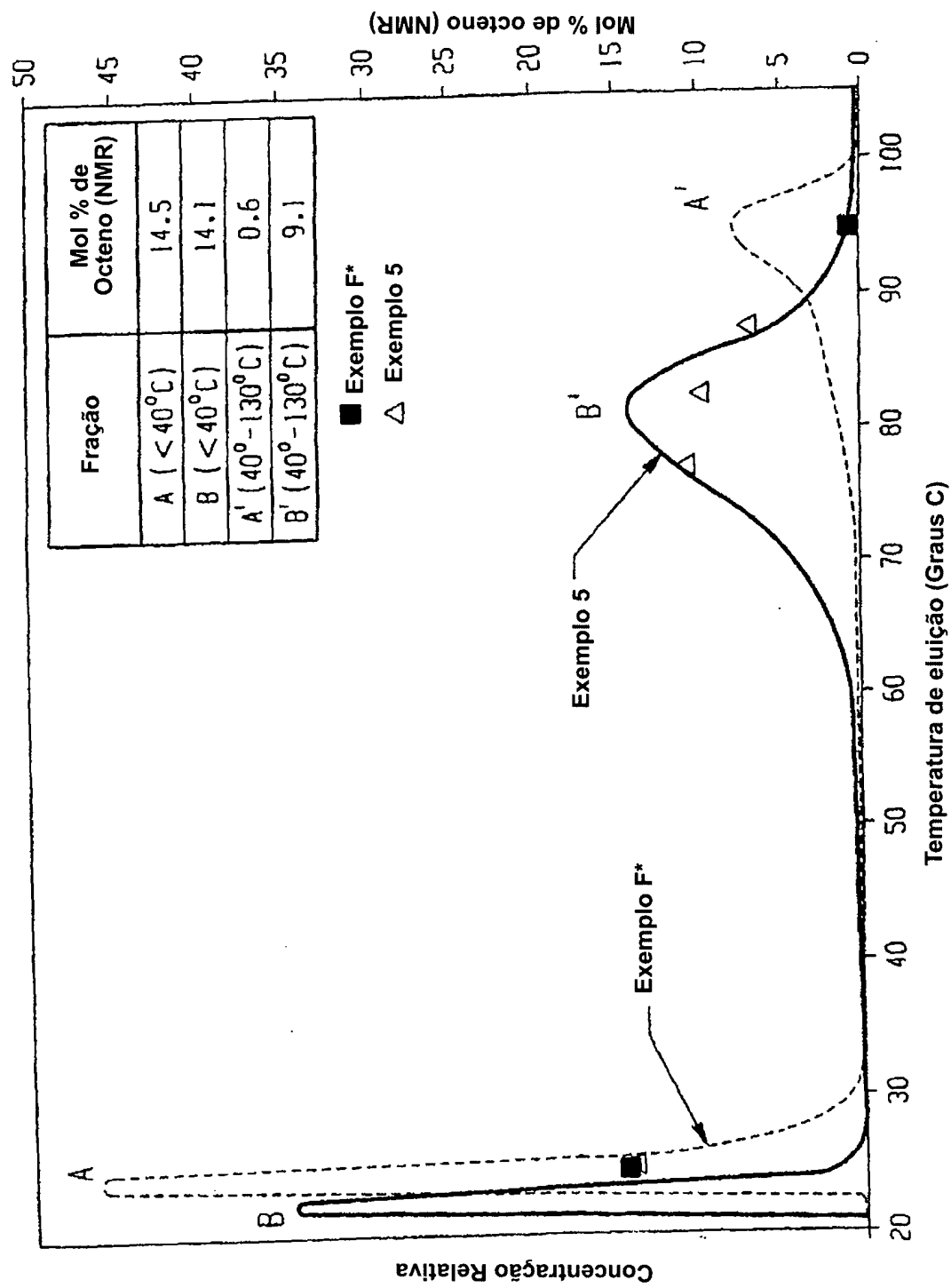


FIG.5

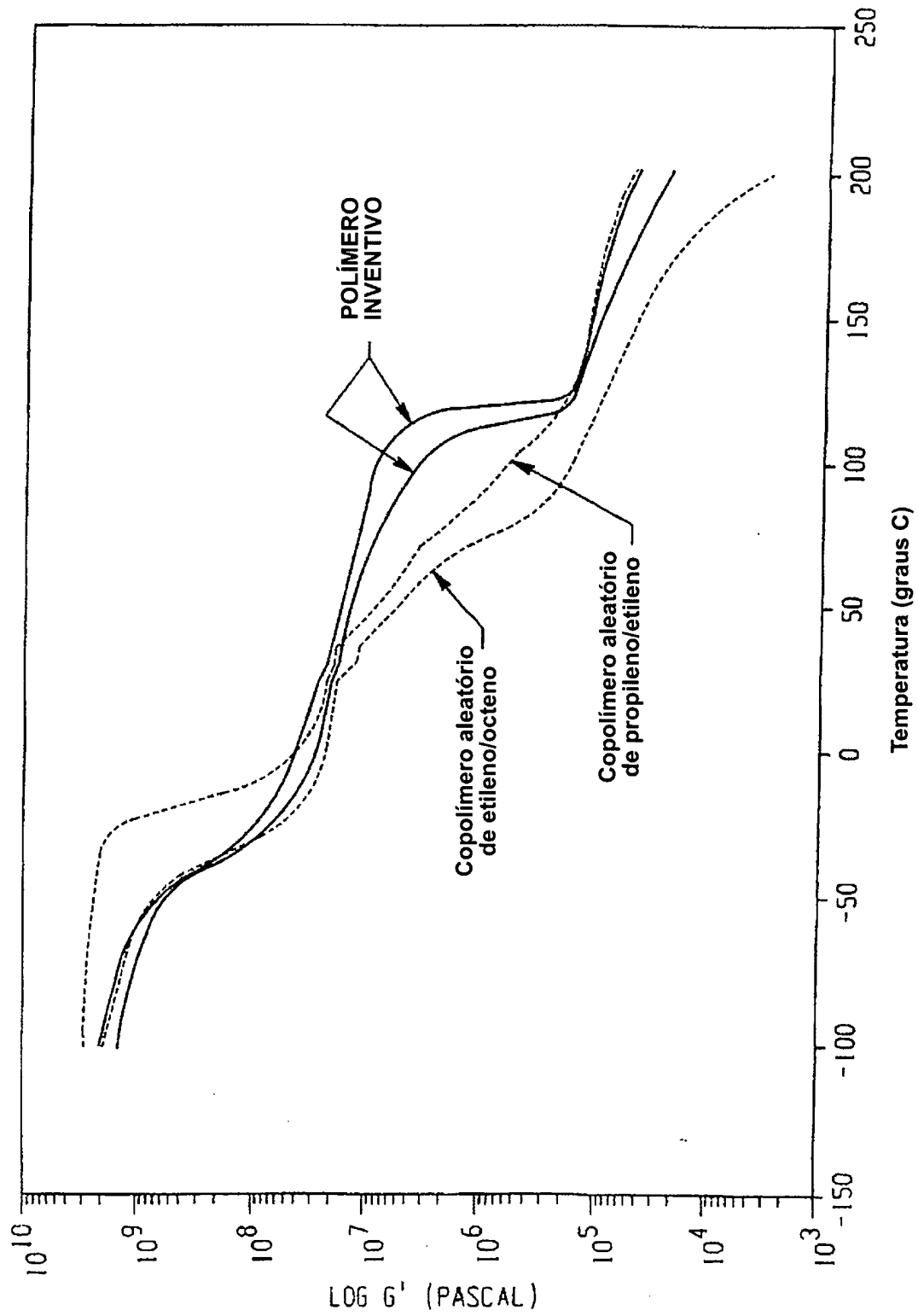


FIG.6

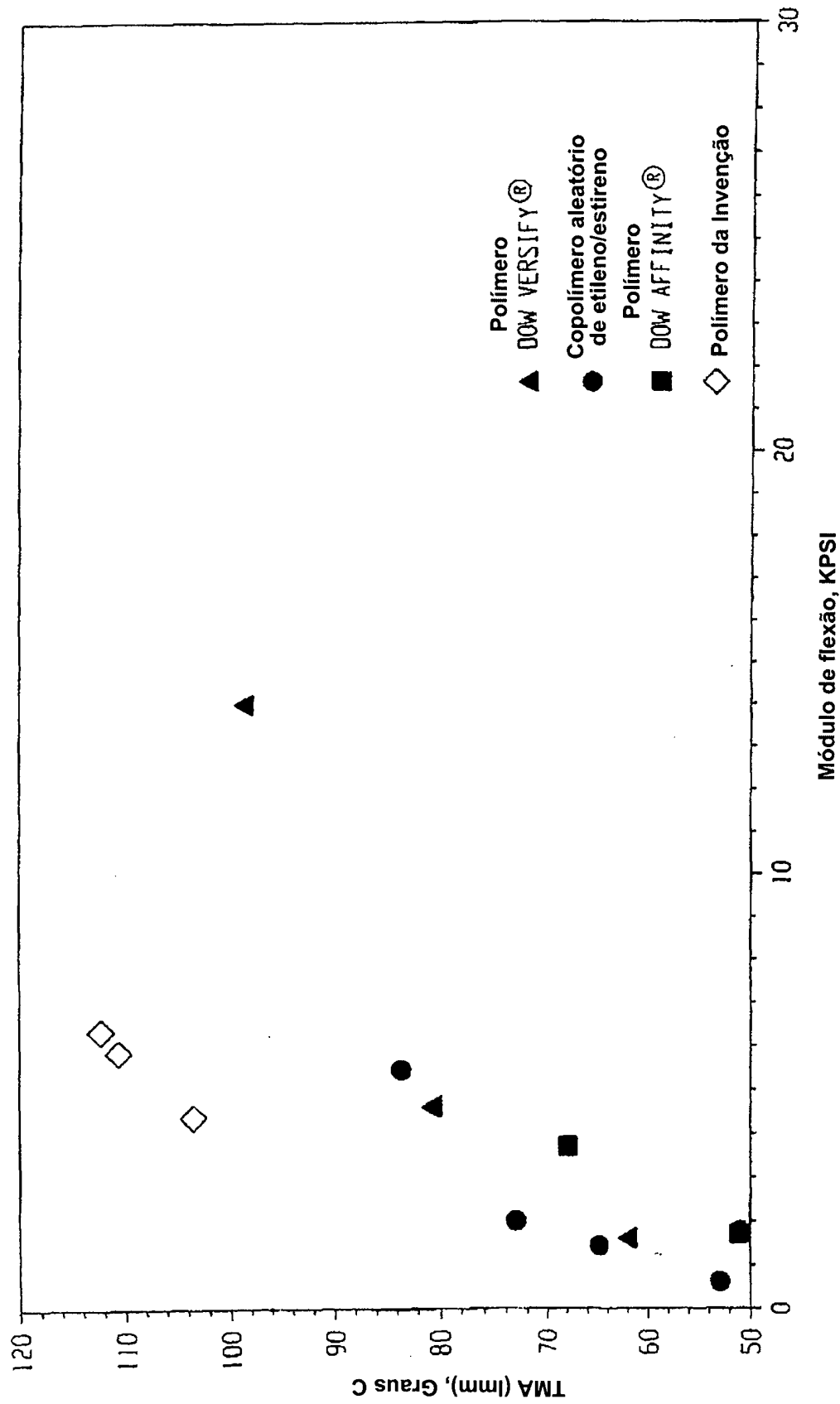


FIG.7

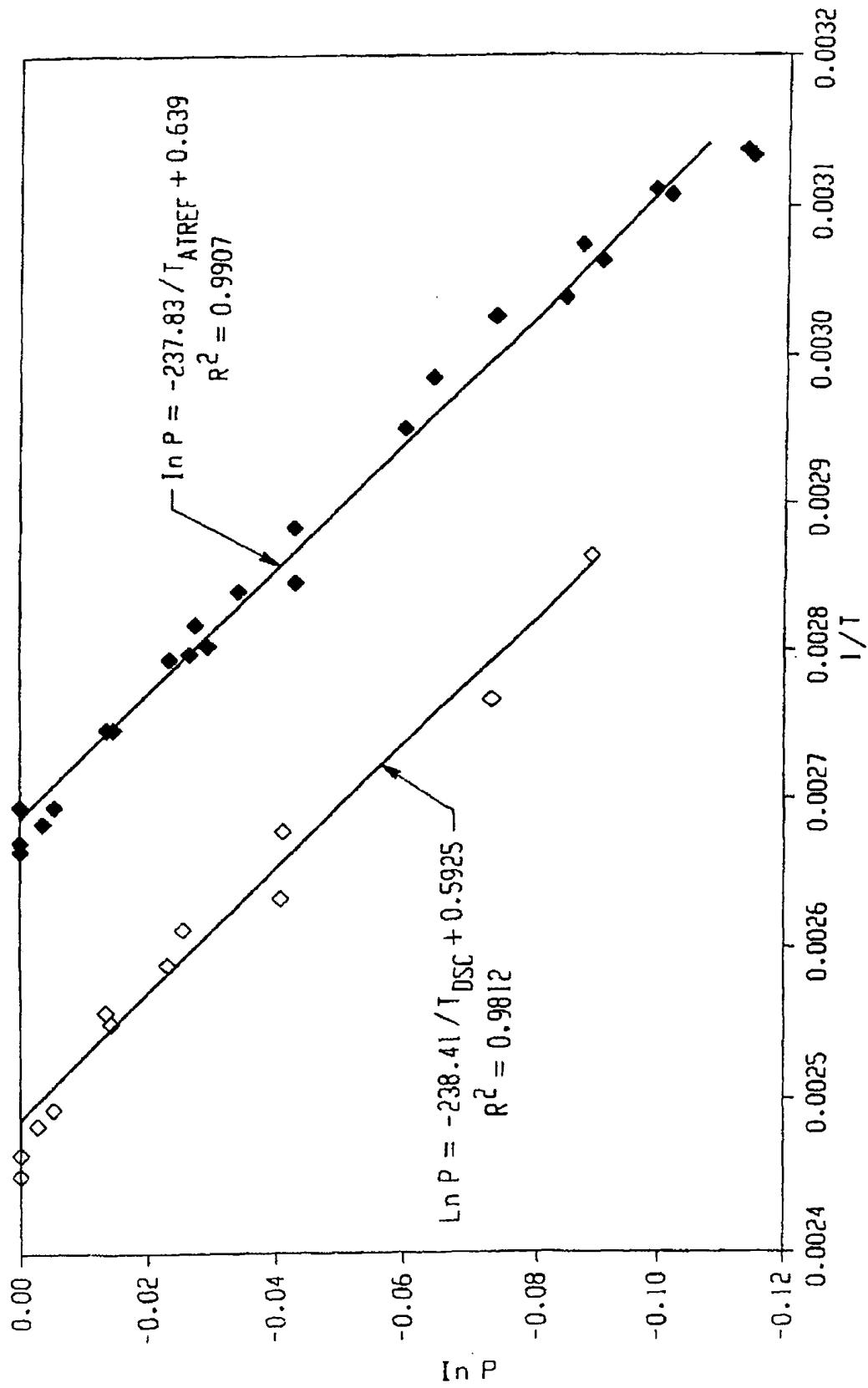


FIG.8

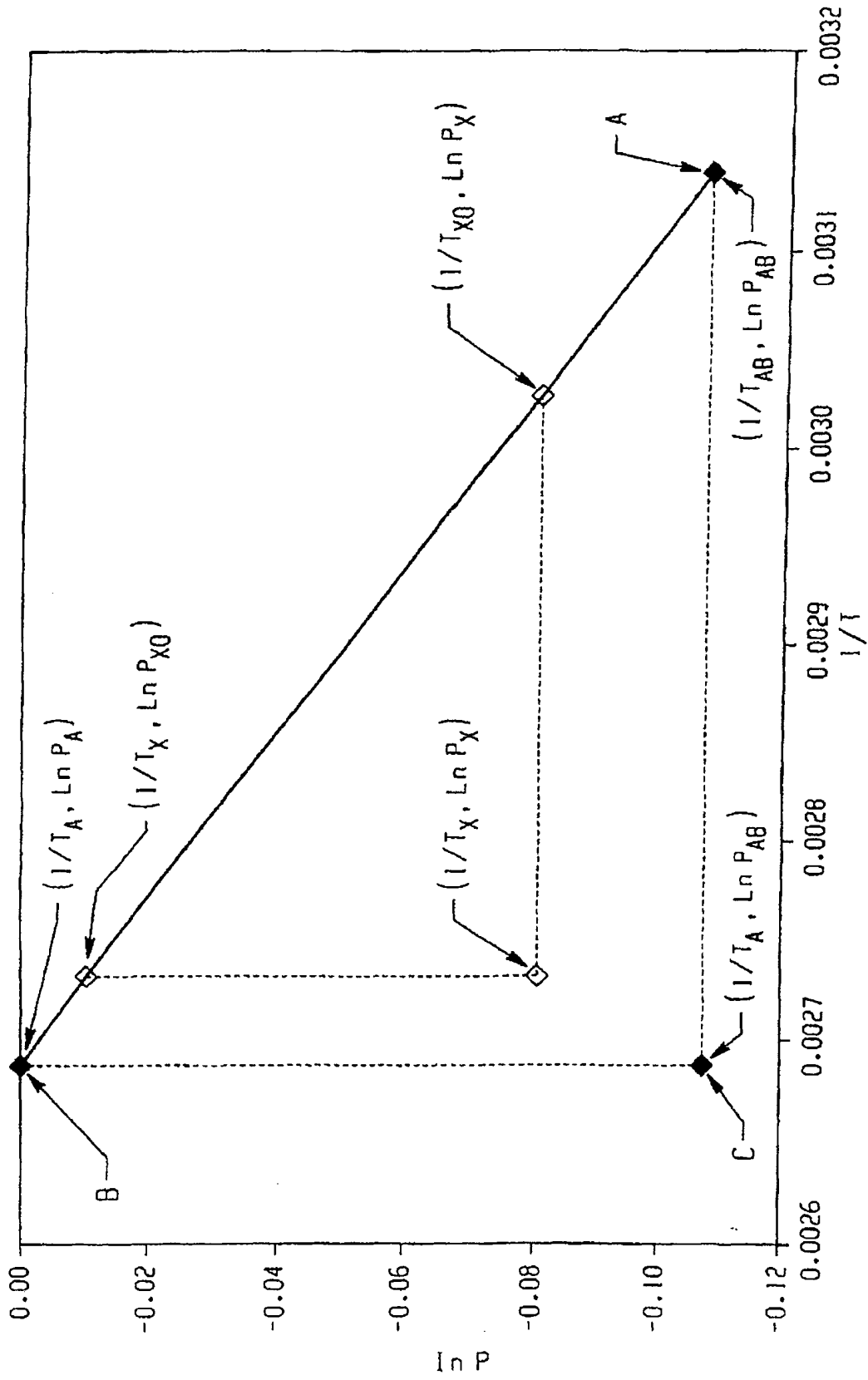


FIG.9

10/26

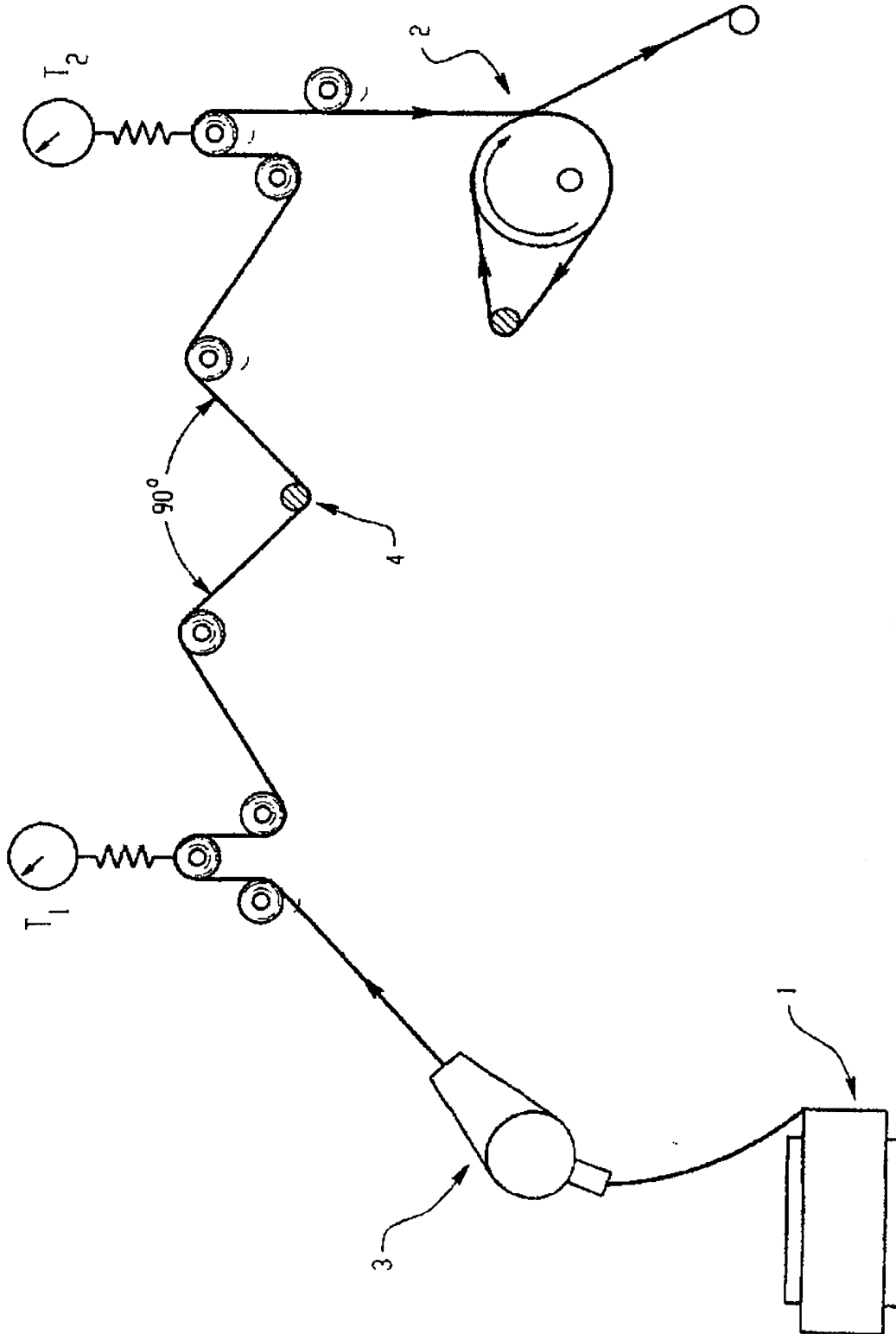


FIG.10

11/26

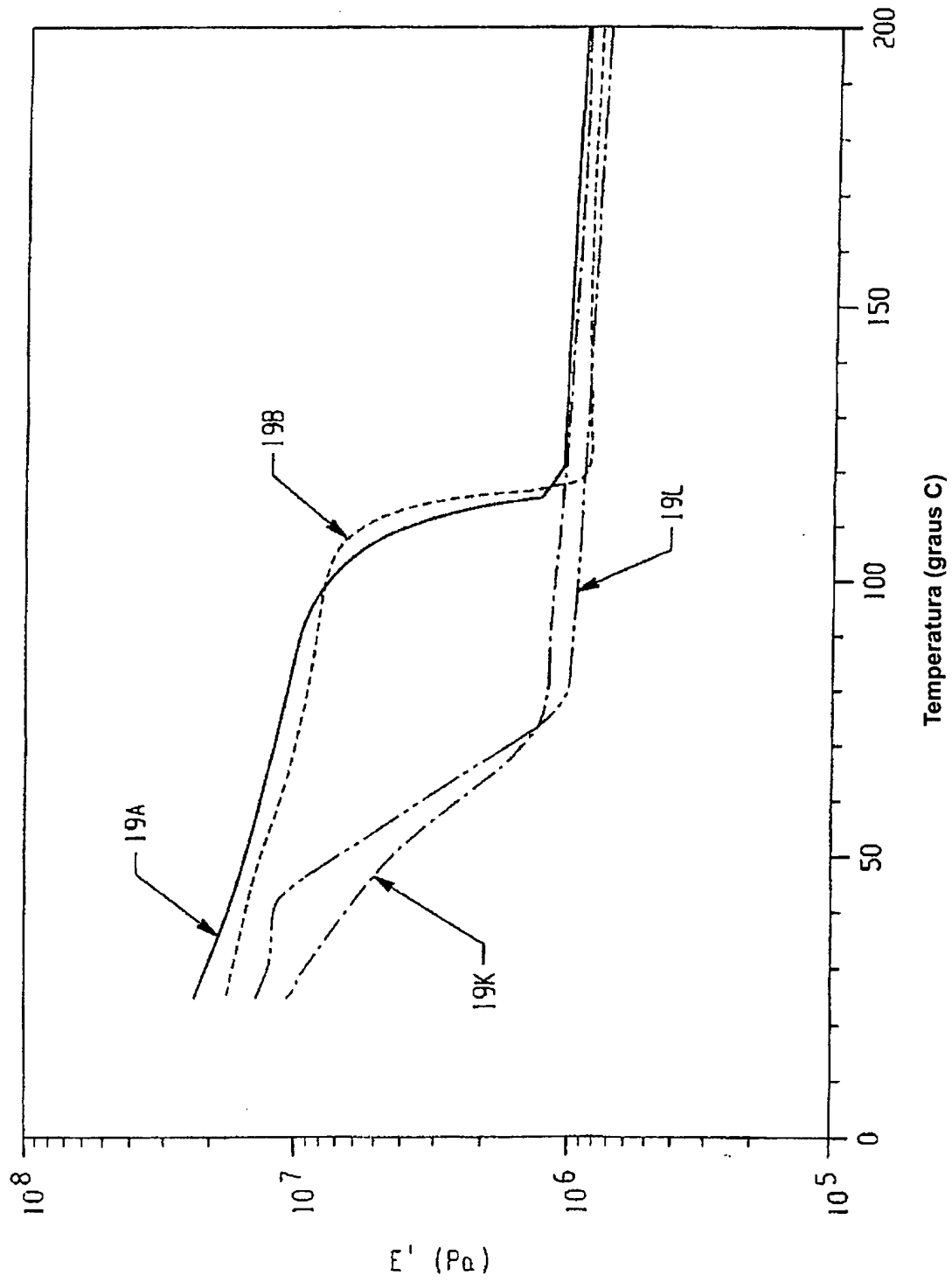


FIG.11

12/26

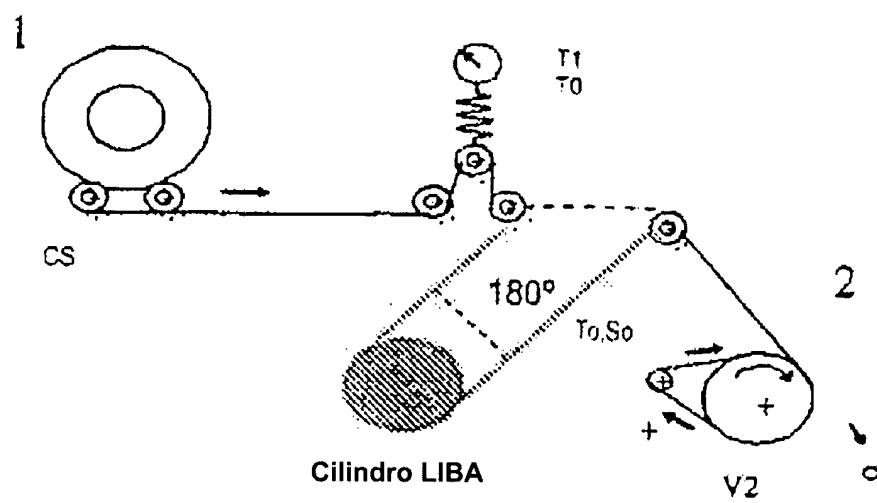


FIG.12

13/26

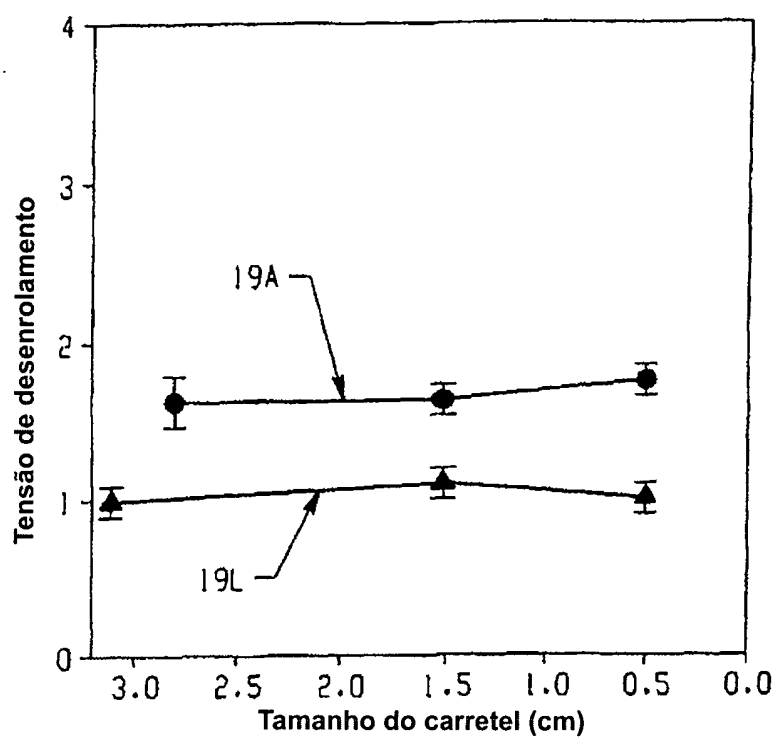


FIG.13A

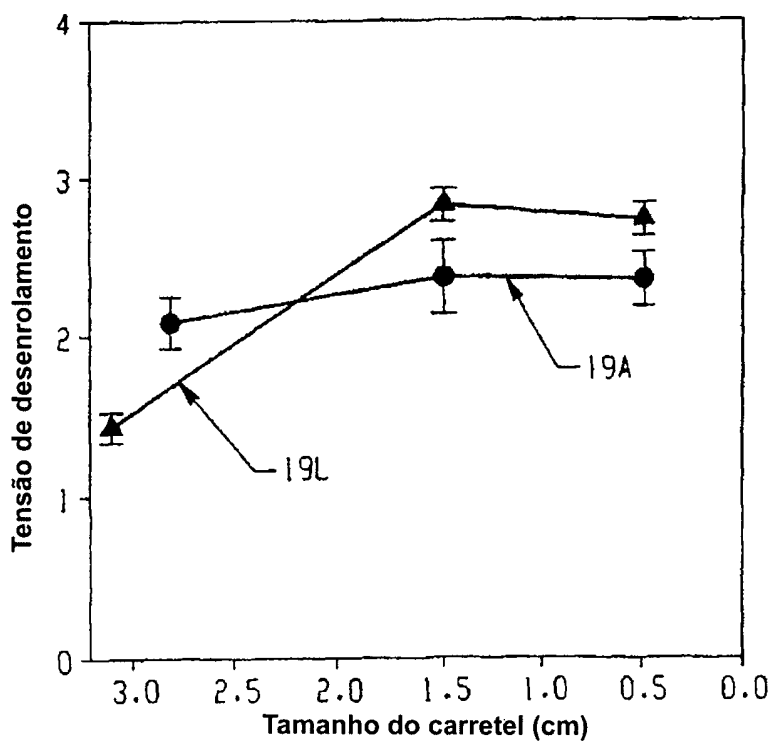


FIG.13B

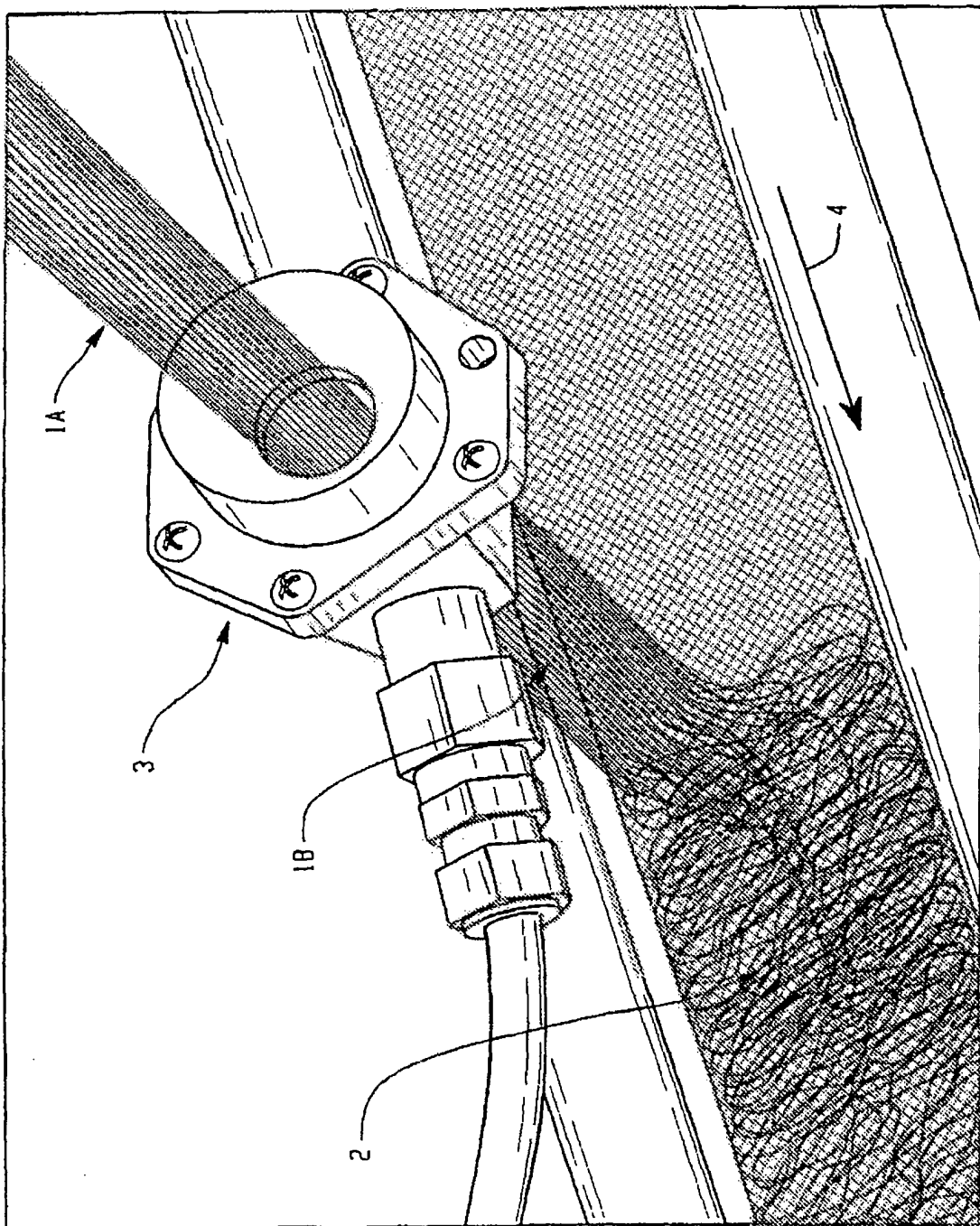


FIG.14

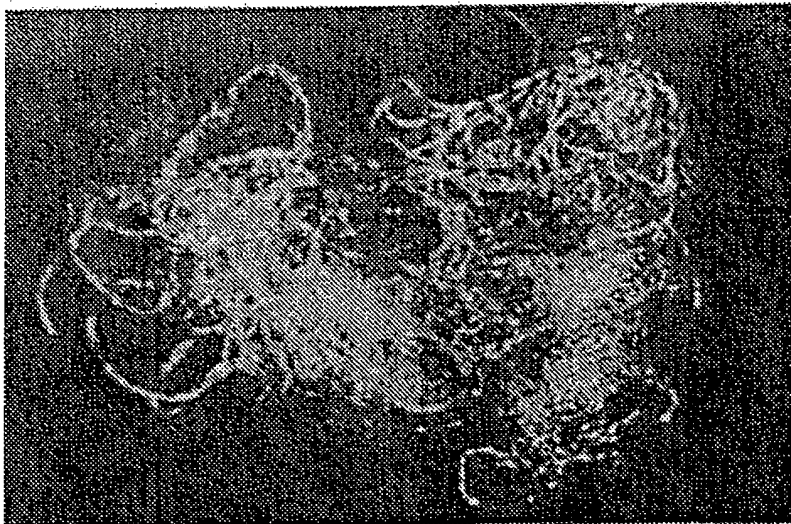


FIG.15C

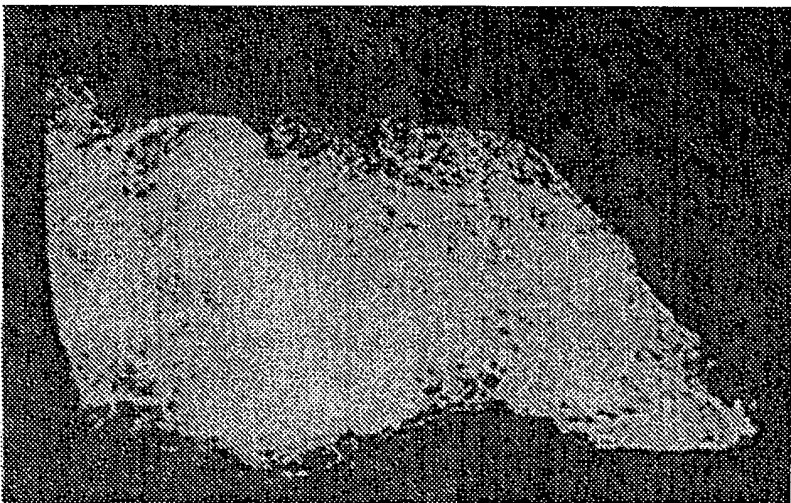


FIG.15B

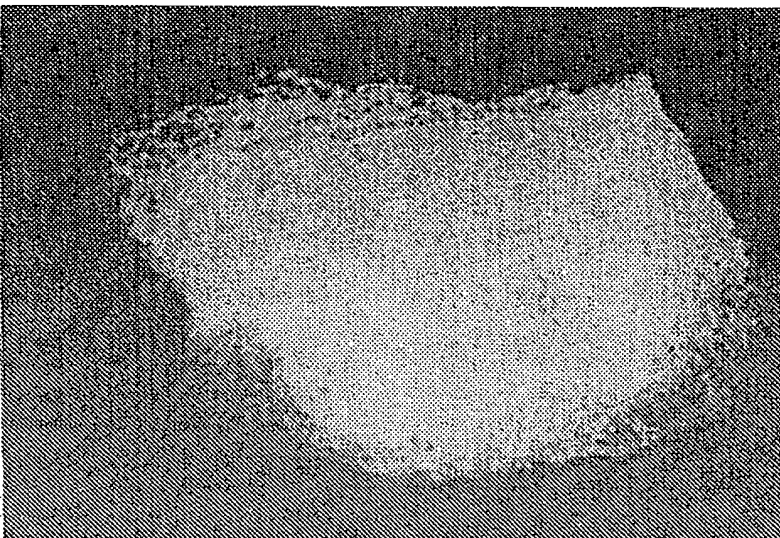


FIG.15A

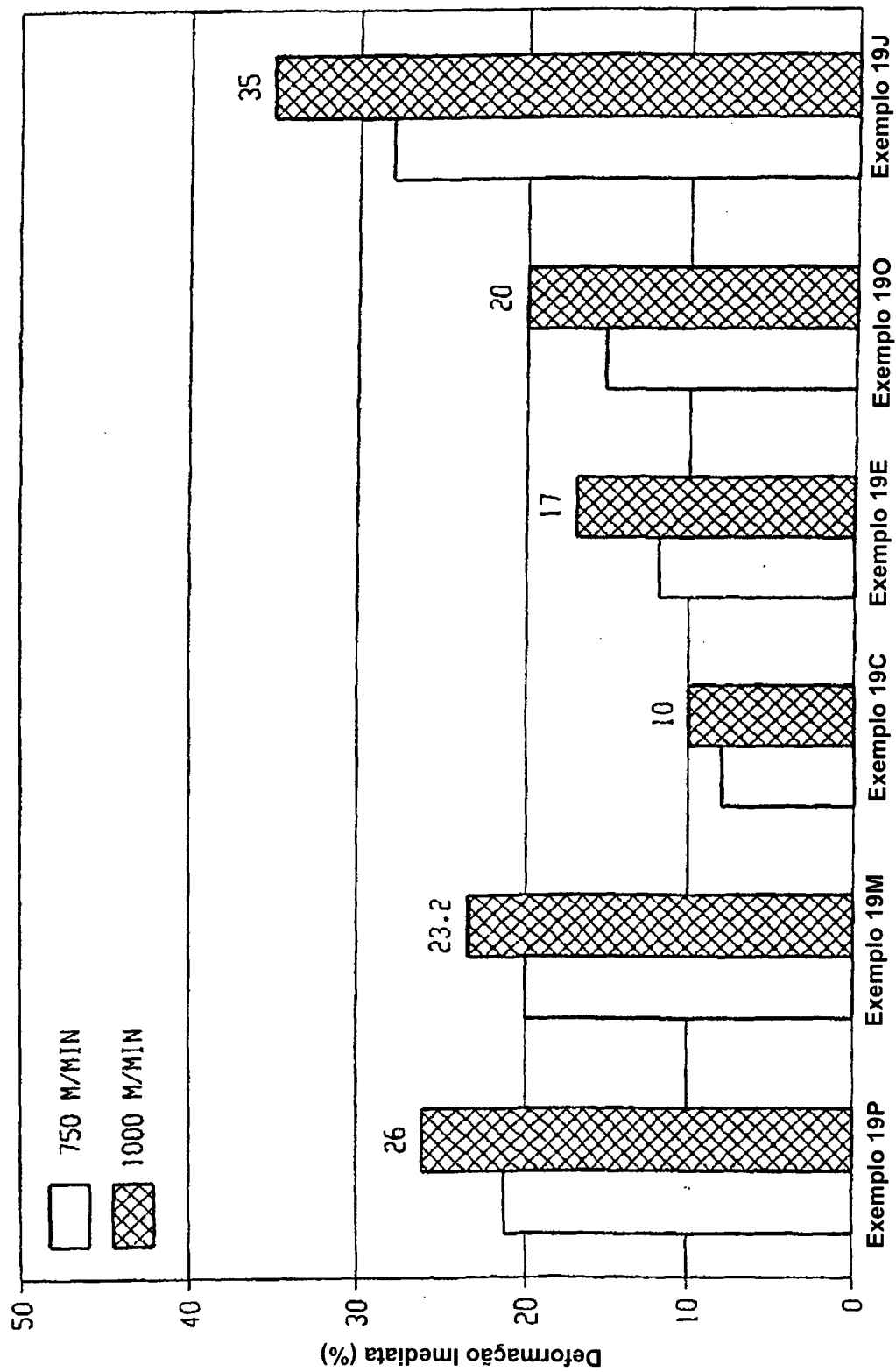


FIG.16

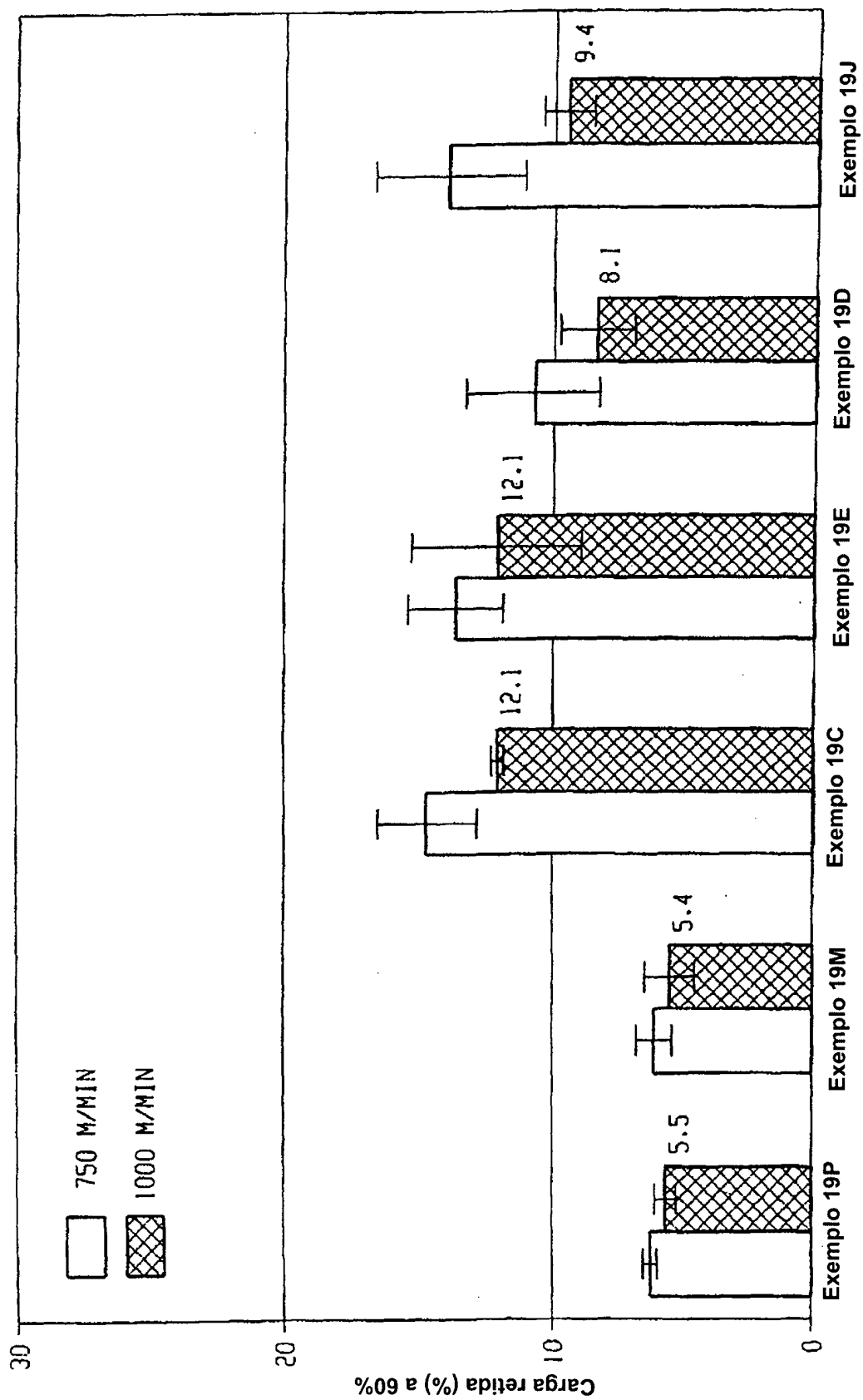


FIG.17

18/26

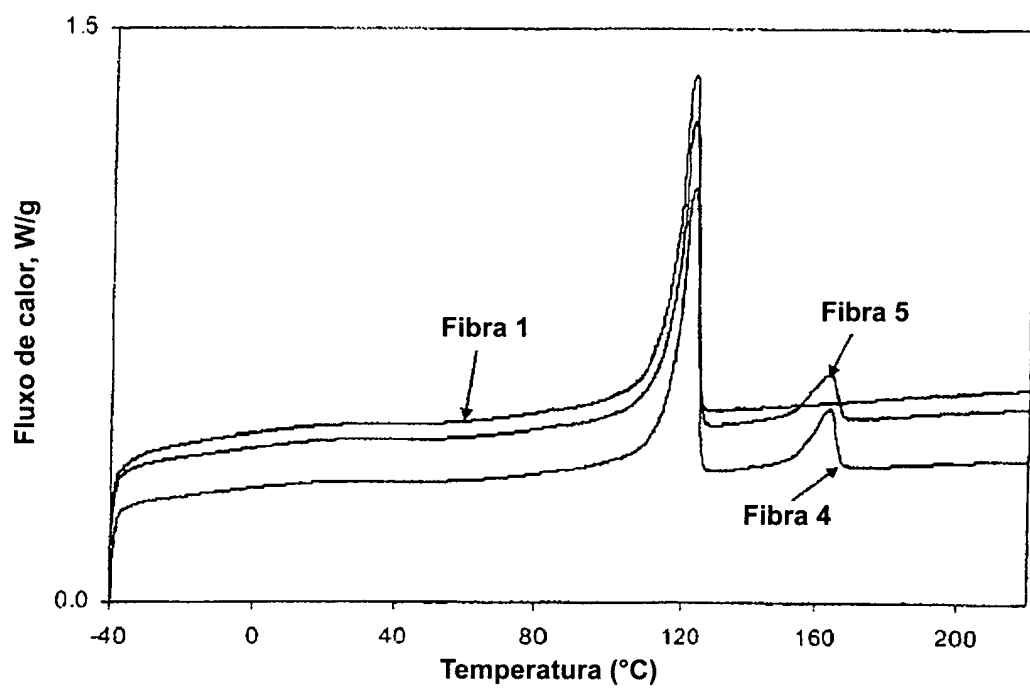


FIG.18

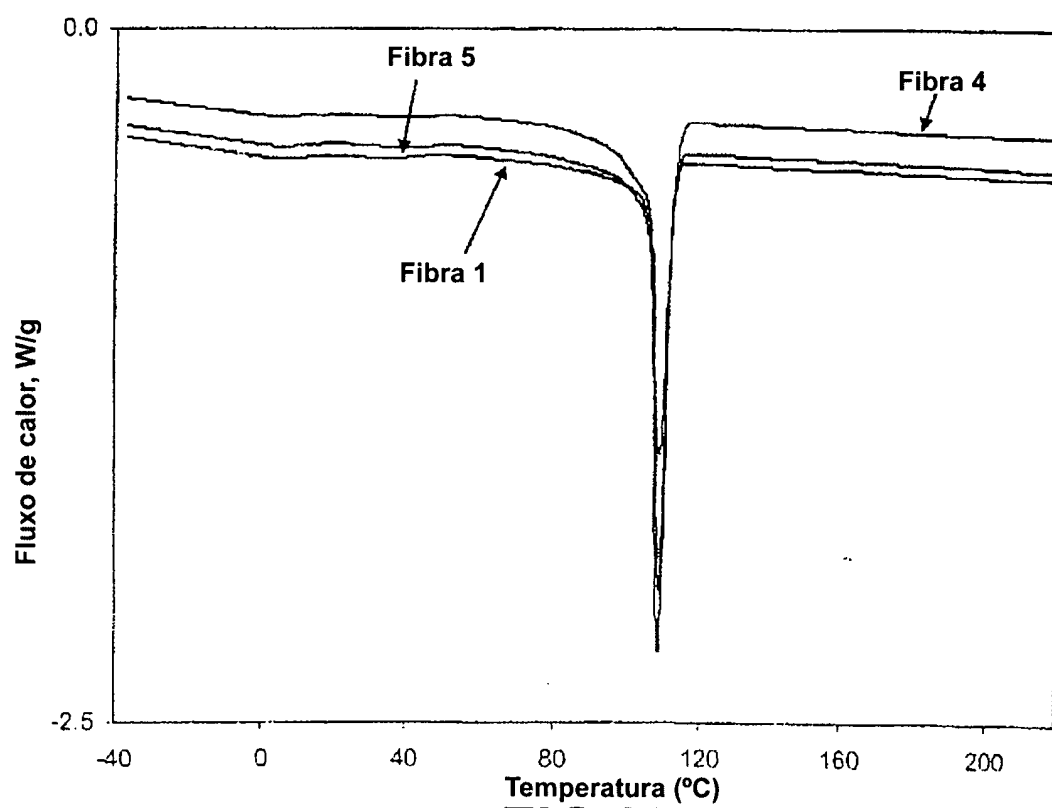


FIG.19

19/26

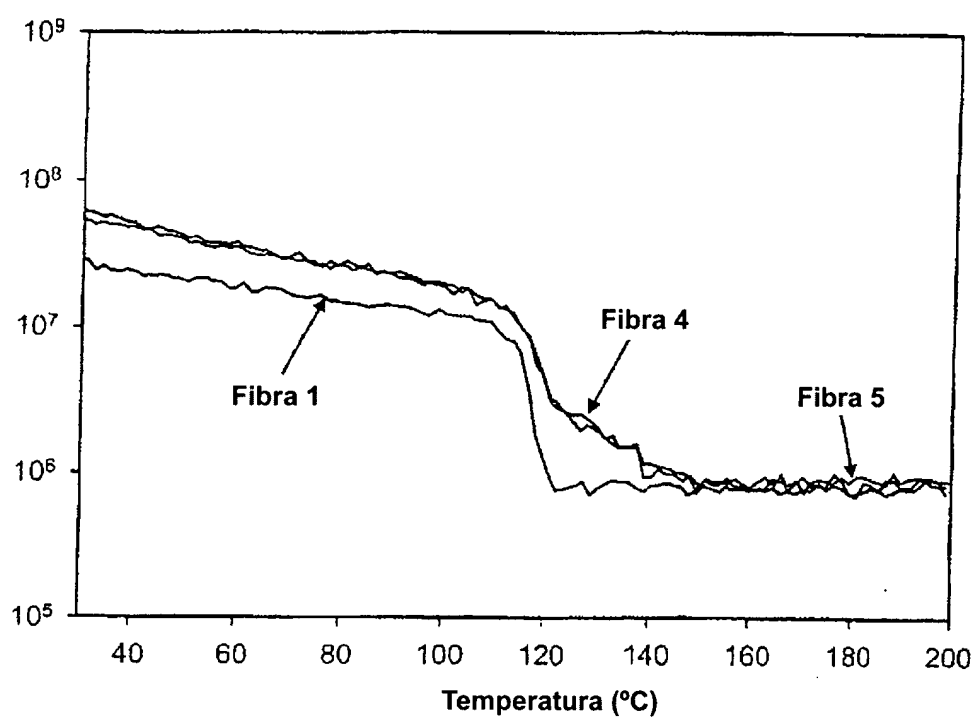


FIG.20

20/26

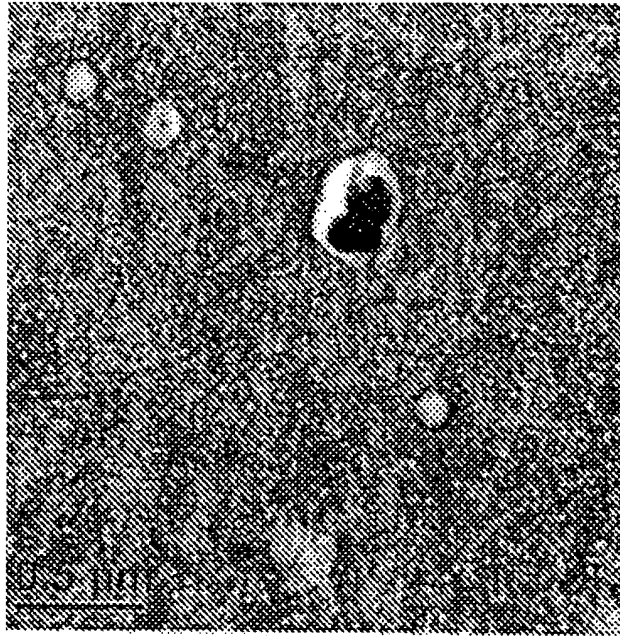


FIG. 21

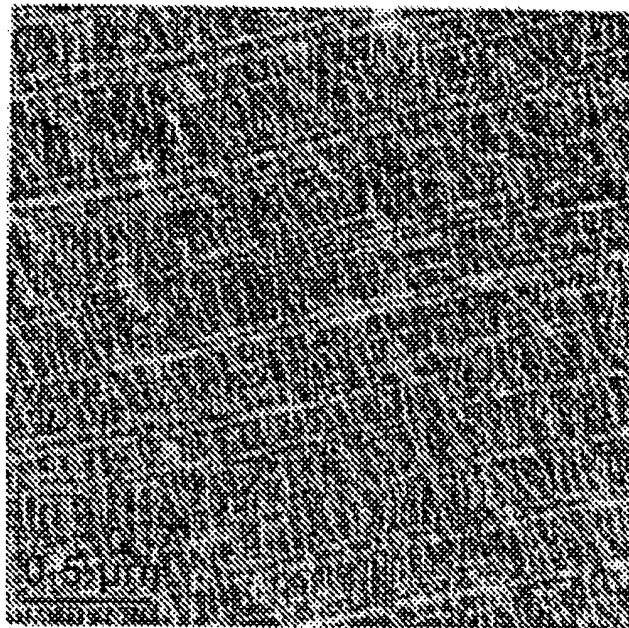


FIG.22

21/26

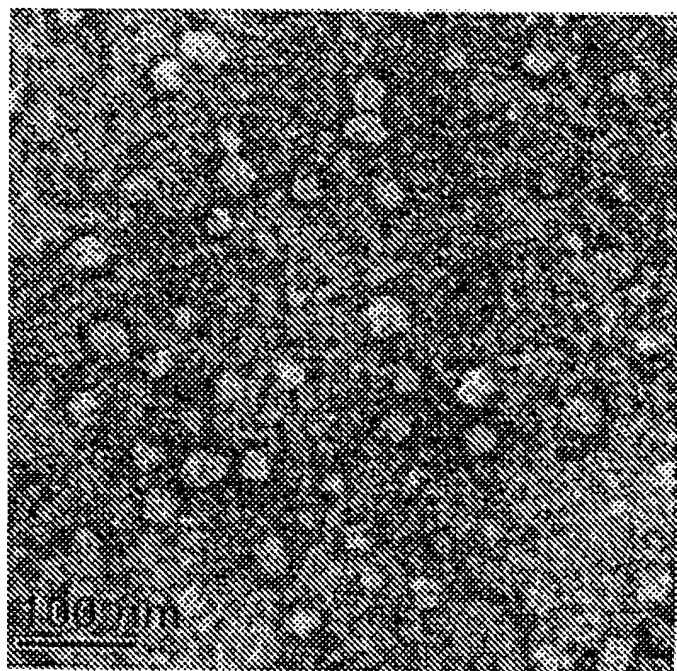


FIG. 23

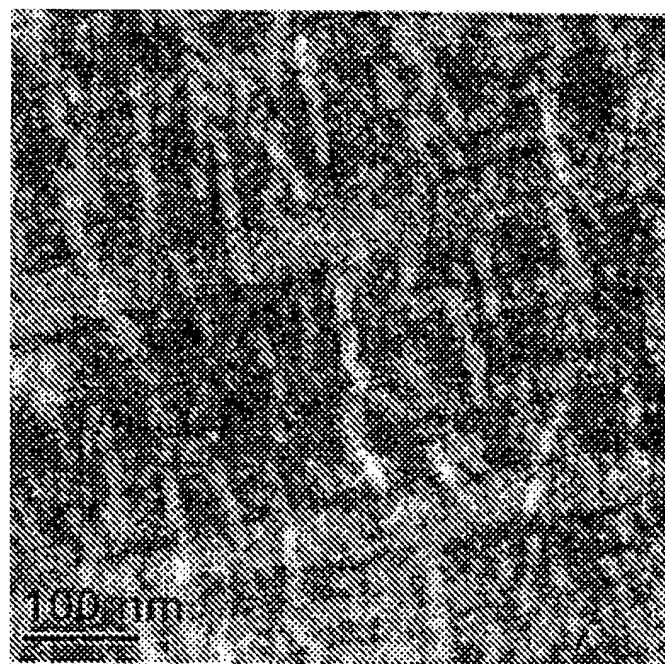


FIG.24

22/26

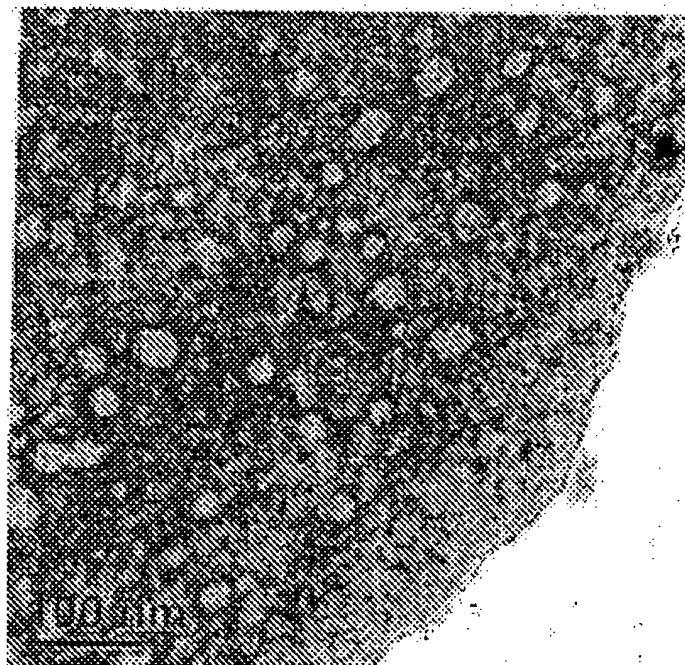


FIG. 25

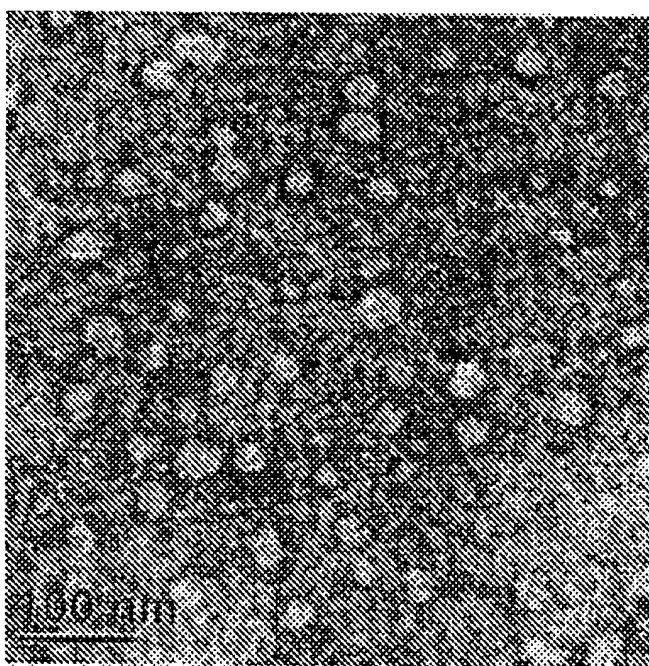


FIG. 26

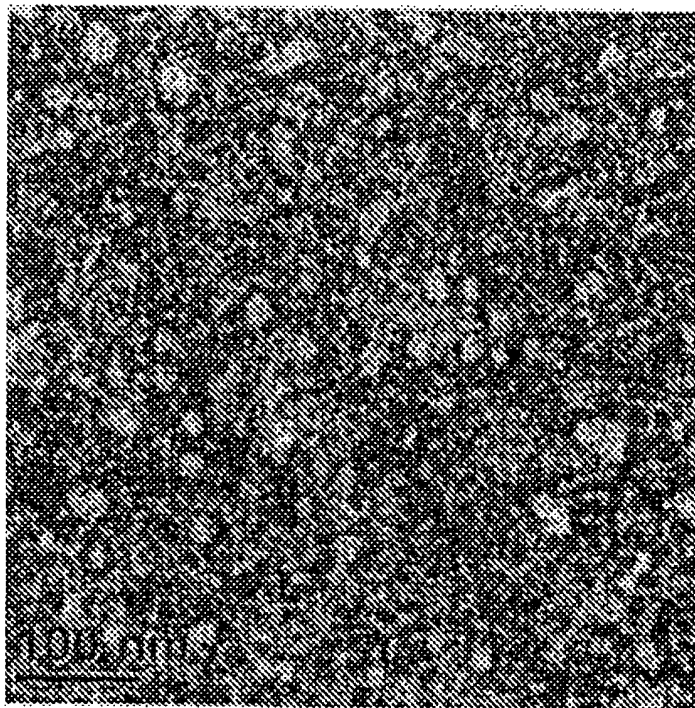


FIG. 27

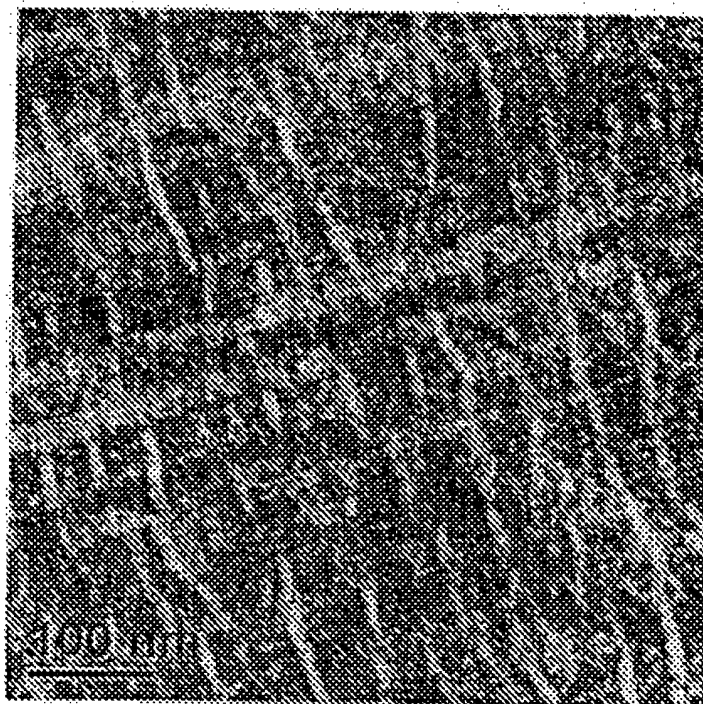


FIG.28

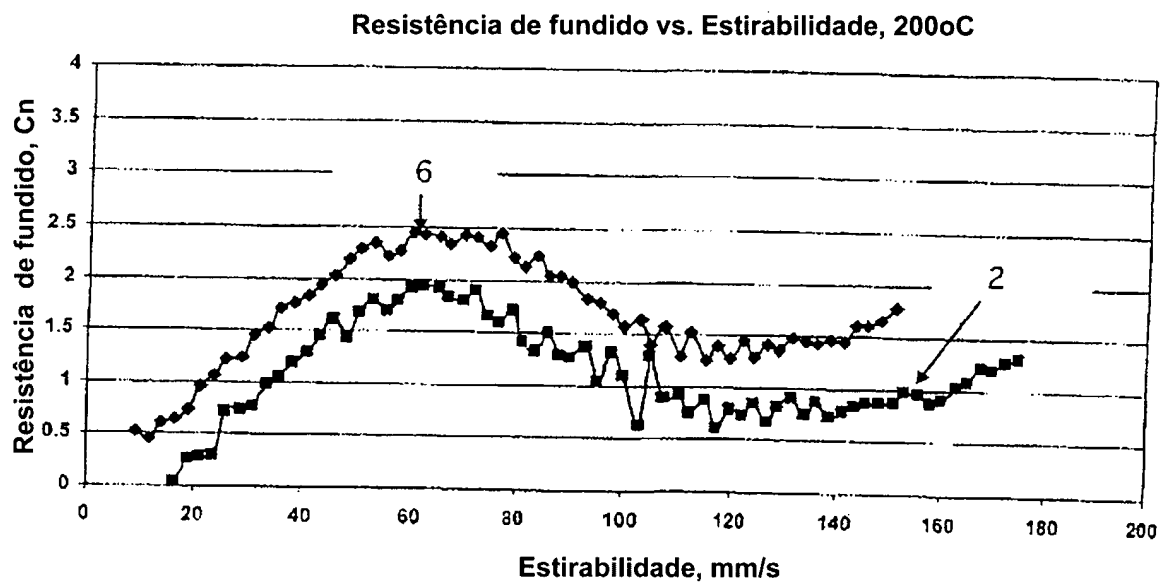


FIG.29

25/26

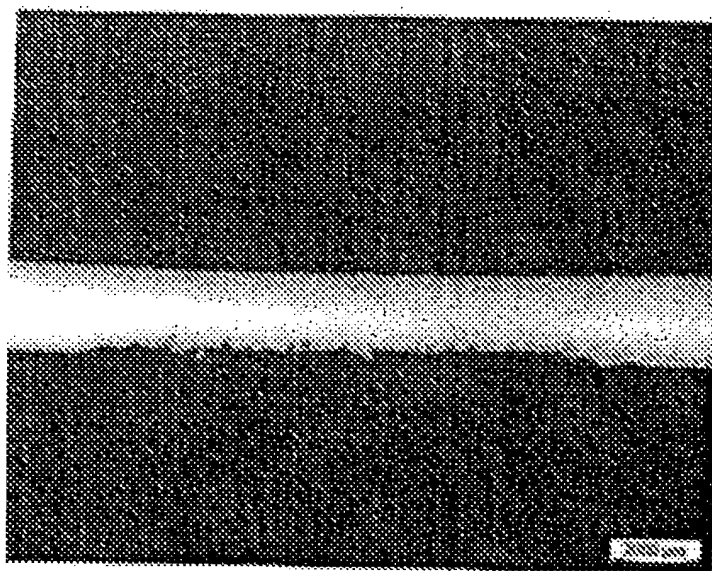


FIG. 30

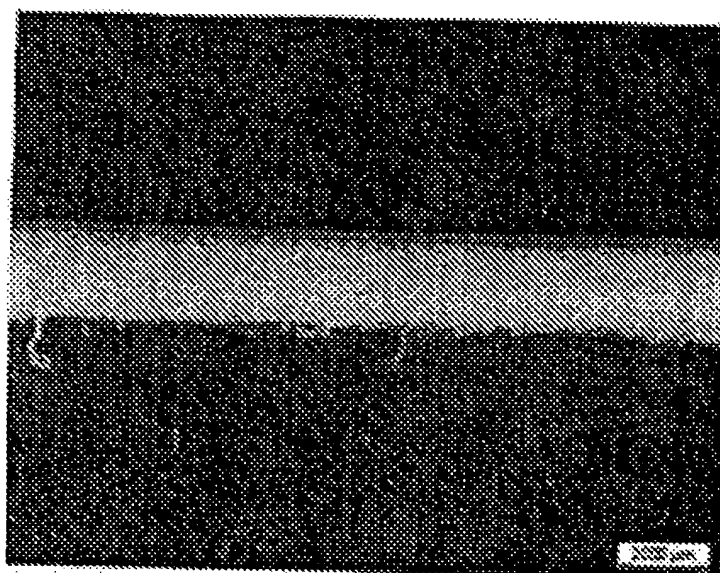


FIG.31

26/26

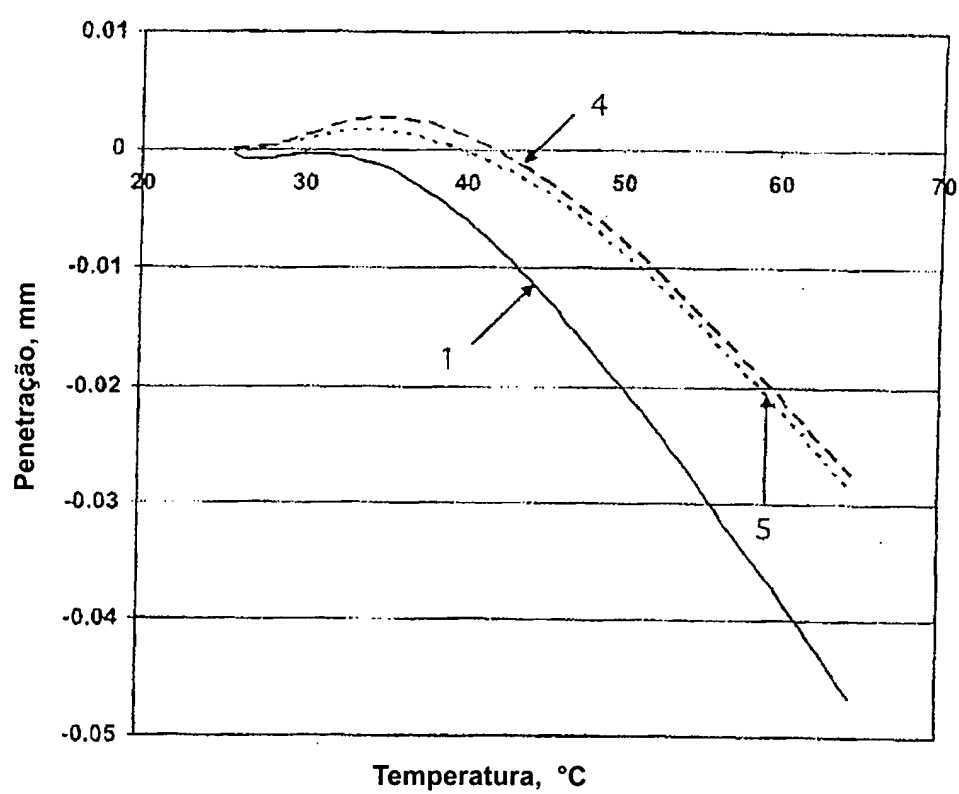


FIG.32

RESUMO

"FIBRA, TECIDO, FIO, MÉTODO PARA PREPARO DE UMA FIBRA OU TECIDO E COMPOSIÇÃO".

Fibra que pode ser obtida de ou que compreende uma
5 mistura de um polímero à base de propileno e de um
interpolímero de etileno/ α -olefina definido por uma
recuperação elástica, Re, a 300 por cento de deformação e
1 ciclo e uma densidade, d, em gramas/centímetro cúbico,
sendo que a recuperação elástica e a densidade satisfazem
10 a seguinte relação: $Re > 1481 - 1629(d)$. Tal
interpolímero pode também ser definido por outras
propriedades. As fibras preparadas com os mesmos possuem
uma recuperação elástica relativamente alta e um
coeficiente de atrito relativamente baixo. As fibras
15 podem ser reticuladas, se desejado. Tecidos fiados, de
malha ou não tecidos também podem ser fabricados com tais
fibras.