



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

(11) PI 0609818-5 B1

(22) Data do Depósito: 15/03/2006

(45) Data de Concessão: 22/08/2017



(54) Título: FIBRA OBTENÍVEL DE OU COMPREENDENDO UM INTERPOLÍMERO EM MULTIBLOCO DE PROPILENO/A-OLEFINA, FIBRA OBTENÍVEL DE OU COMPREENDENDO PELO MENOS UM INTERPOLÍMERO EM MULTIBLOCO DE PROPILENO E A-OLEFINA C2 OU C4-20, PANO, FIO E MÉTODO PARA FABRICAR UMA FIBRA

(51) Int.Cl.: D01F 6/30; C08F 297/08; C08F 295/00; C08F 4/646

(30) Prioridade Unionista: 16/09/2005 US 60/717,863, 17/03/2005 US PCT/US2005/008917

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

(72) Inventor(es): BENJAMIN C. POON; YUNWA WILSON CHEUNG; SHIH-YAW LAI; ASHISH SEN; HONGYU CHEN; YEUN-YUEN D. CHIU; RAJEN M. PATEL; ANDY C. CHANG; ANTONIOS K. DOUFAS; HONG PENG

"FIBRA OBTENÍVEL DE OU COMPREENDENDO UM INTERPOLÍMERO EM MULTIBLOCO DE PROPILENO/ α -OLEFINA, FIBRA OBTENÍVEL DE OU COMPREENDENDO PELO MENOS UM INTERPOLÍMERO EM MULTIBLOCO DE PROPILENO E α -OLEFINA C₂ OU C₄₋₂₀, PANO, FIO E MÉTODO PARA FABRICAR UMA FIBRA"

Campo da invenção

[0001] A invenção refere-se a fibras feitas de copolímeros de propileno/ α -olefinas e métodos para fabricar as fibras, e produtos confeccionados com as fibras.

Histórico da invenção

[0002] Tipicamente, as fibras são classificadas de acordo com o seu diâmetro. Geralmente, se define como fibras de um só filamento aquelas que possuem um diâmetro de fibra individual maior que cerca de 15 denier, usualmente, maior que cerca de 30 denier por filamento. De modo geral, fibras de denier fino são aquelas que têm um diâmetro menor que cerca de 15 denier por filamento. Geralmente, se define como fibras de denier micro aquelas que possuem diâmetro menor que 100 microdenier por filamento. As fibras também podem ser classificadas pelo processo usado para produzi-las, tais como fibras de um só filamento, fibras enroladas de filamento fino contínuo, fibras curtas ou cortadas curtas, fibras termossoldadas ("spunbond"), e fibras expandidas sob fusão.

[0003] São necessárias fibras com excelente elasticidade para fabricar uma variedade de panos os quais, por sua vez, são usados para fabricar uma grande quantidade de artigos duráveis, tais como roupas esportivas e estofamentos de móveis. A elasticidade é um atributo de desempenho, e é uma medida da capacidade de um pano conformar-se ao corpo de um usuário ou à estrutura de um item. Preferivelmente, o pano

manterá seu ajuste de conformação durante uso repetido, extensões e retrações no corpo e outras temperaturas elevadas (tais como aquelas experimentadas durante a lavagem e secagem do pano).

[0004] Tipicamente, caracterizam-se as fibras como elásticas se elas tiverem uma elevada porcentagem de recuperação elástica (isto é, baixa porcentagem de deformação permanente) após aplicação de uma força inclinada. Idealmente, os materiais elásticos se caracterizam por uma combinação de três importantes propriedades: (I) uma baixa porcentagem de deformação permanente, (II) uma baixa tensão ou carga na deformação, e (III) uma baixa porcentagem de relaxação de carga ou de tensão. Em outras palavras, os materiais elásticos se caracterizam por ter as seguintes propriedades: (I) um baixo requisito de carga ou tensão para esticar o material, (II) nenhuma ou baixa relaxação do esforço ou da carga quando o material é esticado, e (III) recuperação completa ou elevada para as dimensões originais após interromper o estiramento, inclinação ou deformação.

[0005] O spandex é um material elástico de poliuretano segmentado conhecido por exibir propriedades elásticas praticamente ideais. Entretanto, o spandex custo proibitivo para muitas aplicações. Além disso, o spandex exibe baixa resistência ambiental ao ozônio, cloro e alta temperatura, especialmente na presença de umidade. Tais propriedades, particularmente a falta de resistência ao cloro, fazem com que o spandex apresente desvantagens nítidas em aplicações em roupas, tais como roupas de praia e em roupas brancas que, desejavelmente, são lavadas na presença de alvejantes contendo cloro.

[0006] Produziu-se uma variedade de fibras e panos de termoplásticos, tais como polipropileno, polietileno de baixa densidade muito ramificado (LDPE) produzido, tipicamente, através de um processo de polimerização em alta pressão, polietileno linear ramificado heterogeneamente (por exemplo, polietileno linear de baixa densidade preparado usando catálise de Ziegler), misturas de polipropileno e polietileno linear ramificado heterogeneamente, misturas de polietileno linear ramificado heterogeneamente, e copolímeros de etileno/álcool vinílico.

[0007] Apesar dos avanços produzidos na técnica, há uma necessidade contínua por fibras elásticas baseadas em poliolefinas que sejam leves e macias ao movimento do corpo. Preferivelmente, tais fibras teriam recuperação elástica relativamente elevada e seriam produzidas com uma produtividade operacional relativamente elevada. Além disso, seria desejável formar fibras que não requeressem lentas etapas de processamento mas mesmo assim provendo panos macios e confortáveis que não sejam pegajosos.

Sumário da invenção

[0008] As necessidades acima mencionadas são satisfeitas por vários aspectos da invenção. Num aspecto, a invenção refere-se a uma fibra obtenível a partir de ou compreendendo um interpolímero de propileno/ α -olefina, sendo que o interpolímero de propileno/ α -olefina se caracteriza por uma ou mais das seguintes propriedades: (a) ter M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, em pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e densidade, d , em grama/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de T_m e de d correspondem à relação:

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

(b) ter M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e se caracterizar por um calor de fusão, ΔH , em J/g, e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius definida como a diferença de temperatura entre o pico de DSC mais alto e o pico CRYSTAF mais alto, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm a seguinte relação:

$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81$ para ΔH maior que zero e de até 130 J/g, e $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ para ΔH maior que 130 J/g, sendo que se determina o pico CRYSTAF usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF será de 30°C ; ou

(c) ter uma recuperação elástica, R_e , porcentual em deformação de 300 por cento e 1 ciclo medido com uma película do interpolímero moldada por compressão, e ter uma densidade d , em grama/centímetro cúbico, sendo que os valores de R_e e d satisfazem a relação seguinte quando o interpolímero está substancialmente livre de uma fase reticulada: $R_e > 1481 - 1629(d)$; ou

(d) ter uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada suando TREF, caracterizada pelo fato de a fração ter um conteúdo molar de comonômero de pelo menos 5 por cento, maior que aquele de uma fração comparável de interpolímero de etileno aleatório eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno comparável tem os mesmos comonômeros e um índice de fusão, densidade, e um conteúdo molar de comonômero (baseado em todo o polímero) dentro de 10 por cento daquele do interpolímero; ou

(e) ter um módulo de armazenamento a 25°C, $G'(25^\circ\text{C})$, e um módulo de armazenamento a 100°C, $G'(100^\circ\text{C})$, sendo que a razão de $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ é de cerca de 1:1 a cerca de 10:1.

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

(g) ter um índice de bloco médio 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.

[0009] Noutro aspecto, a invenção refere-se a uma fibra obtenível a partir de ou compreendendo pelo menos um interpolímero de propileno e uma α -olefina de C_2 ou C_4 - C_{20} , sendo que o interpolímero tem uma densidade de cerca de 0,860 g/cm³ a cerca de 0,895 g/cm³ e deformação permanente a 70°C menor que cerca de 70%. Em algumas incorporações, a deformação permanente a 70°C é menor que cerca de 60%, menor que cerca de 50%, menor que cerca de 40%, ou menor que cerca de 30%.

[0010] Em algumas incorporações, o interpolímero satisfaz a seguinte relação:

$$R_e > 1491 - 1629(d);$$

$$R_e > 1501 - 1629(d); \text{ ou}$$

$$R_e > 1511 - 1629(d).$$

[0011] Em outras incorporações, o interpolímero tem 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 1000 g/10 minutos, de cerca de 5 a cerca de 500 g/10 minutos, medido de acordo com ASTM D-1238, condição

192°C/2,16 kg. Em algumas incorporações, o interpolímero de propileno/ α -olefina tem M_w/M_n 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. Preferivelmente, o interpolímero de propileno/ α -olefina tem uma densidade na faixa de cerca de 0,86 a cerca de 0,96 g/cm³ ou de cerca de 0,86 a cerca de 0,92 g/cm³. Em outras incorporações, o interpolímero de propileno/ α -olefina está misturado com outro polímero.

[0012] A " α -olefina" em "interpolímero de propileno/ α -olefina" ou em "interpolímero de propileno/ α -olefina/dieno" refere-se aqui a α -olefinas de C₂ ou superiores (tais como C₃ ou olefinas superiores). Em algumas incorporações, 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.

[0013] A fibra é elástica ou inelástica. Algumas vezes, a fibra é reticulada. A reticulação pode ser efetuada por irradiação de fótons, irradiação de feixe de elétrons, ou por um agente reticulador. Em algumas incorporações, a porcentagem de polímero reticulado é de pelo menos 20 por cento, tal como de cerca de 20 por cento a cerca de 80 por cento ou de cerca de 35 por cento a cerca de 50, medida pela por cento em peso de géis formados. Algumas vezes, a fibra é uma fibra de dois componentes. A fibra de dois componentes tem uma estrutura envoltório-núcleo; uma estrutura ilha no mar; uma estrutura lado-a-lado; uma estrutura matriz-fibrila; ou uma estrutura pi segmentada. A fibra pode ser uma fibra curta ou uma fibra aderente. Em algumas incorporações, a fibra tem um coeficiente de atrito menor que cerca de 1,2, sendo que o interpolímero não está misturado com qualquer

carga.

[0014] Em algumas incorporações, a fibra tem um diâmetro na faixa de cerca de 0,1 denier a cerca de 1000 denier e o interpolímero tem um índice de fusão de cerca de 0,5 a cerca de 2000 e uma densidade de cerca de 0,865 g/cm³ a cerca de 0,955 g/cm³. Em outras incorporações, a fibra tem um diâmetro na faixa de cerca de 0,1 denier a cerca de 1000 denier e o interpolímero tem um índice de fusão de cerca de 1 a cerca de 2000 e uma densidade de cerca de 0,865 g/cm³ a cerca de 0,955 g/cm³. Em ainda outras incorporações, a fibra tem um diâmetro na faixa de cerca de 0,1 denier a cerca de 1000 denier e o interpolímero tem um índice de fusão de cerca de 3 a cerca de 1000 e uma densidade de cerca de 0,865 g/cm³ a cerca de 0,955 g/cm³.

[0015] Já em outro aspecto, a invenção refere-se a um pano compreendendo as fibras produzidas de acordo com várias incorporações da invenção. Os panos podem ser tecidas, expandidas sob fusão, tecidos em gel, tecidos em solução, etc. Os panos podem ser elásticos ou inelásticos, tecidos ou não tecidos. Em algumas incorporações, os panos têm uma recuperação porcentual na MD de pelo menos 50 por cento em 100 por cento de deformação.

[0016] Em outro aspecto ainda, a invenção refere-se a um fio ou rede cardada compreendendo as fibras produzidas de acordo com várias incorporações da invenção. O fio do ser coberto ou não coberto. Quando coberto, ele pode ser coberto por fios de algodão ou fios de náilon.

[0017] Já em outro aspecto ainda, a invenção refere-se a um método para manufaturar as fibras. O método compreende (a) fundir um interpolímero de propileno/ α -olefina (aqui

descrito); e extrudar o interpolímero de propileno/ α -olefina numa fibra. A fibra pode ser formada por fiação por fusão, tecedura, expansão sob fusão, etc. Em algumas incorporações, o pano quando formado está substancialmente livre de formação de cabos. Preferivelmente a fibra é estirada abaixo da temperatura de pico de fusão do interpolímero.

[0018] Aspectos adicionais da invenção e características e propriedades de várias incorporações da invenção tornam-se evidentes com a descrição seguinte.

Descrição detalhada da invenção

Definições gerais

[0019] "Fibra" significa um material no qual a razão de comprimento para diâmetro é maior que cerca de 10. Tipicamente, classifica-se a fibra de acordo com o seu diâmetro. De um modo geral, define-se fibra em filamento como tendo um diâmetro de fibra individual maior que cerca de 15 denier, usualmente maior que cerca de 30 denier por filamento. Fibra de denier fino refere-se, geralmente, a uma fibra tendo um diâmetro menor que cerca de 15 denier por filamento. Geralmente, define-se fibra de denier micro como a fibra que possui um diâmetro menor que cerca de 100 microdenier por filamento.

[0020] "Fibra em filamento" ou "fibra de um só filamento" significa uma fiada de comprimento indefinido (isto é, não predeterminado), oposto a uma "fibra curta" que é uma fiada descontínua de material de comprimento definido (isto é, uma fiada que foi cortada ou dividida de outro modo em segmentos de um comprimento predeterminado).

[0021] "Elástica" significa que uma fibra recuperará pelo menos cerca de 50 por cento de seu comprimento estirado após

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

[0022] "Material não elástico" significa um material, por exemplo, uma fibra, que não é elástica da forma definida acima.

[0023] "Substancialmente reticulado" e termos semelhantes significam que o copolímero, moldado ou na forma de um artigo, tem xilenos extraíveis menores ou iguais a 70 por cento em peso (isto é, maior ou igual a 30 por cento em peso de conteúdo de gel), preferivelmente menor ou igual a 40 por cento em peso (isto é, maior ou igual a 60 por cento em peso de conteúdo de gel). Xilenos extraíveis (e conteúdo de gel) são determinados de acordo com ASTM D-2765.

[0024] "Fibra de filamento homogêneo" significa uma fibra que tem um só domínio ou região de polímero, e que não tem quaisquer outras regiões distintas de polímero (tal como

acontece nas fibras de dois componentes).

[0025] "Fibra de dois componentes" significa uma fibra que tem dois ou mais domínios ou regiões distintas de polímero. As fibras de dois componentes são também conhecidas como fibras conjugadas ou de multicomponentes. Usualmente, os polímeros são diferentes uns dos outros embora dois ou mais componentes possam compreender o mesmo polímero. Os polímeros estão arranjados em zonas substancialmente distintas ao longo da seção transversal da fibra de dois componentes, e usualmente se estendem continuamente ao longo do comprimento da fibra de dois componentes. A configuração de uma fibra de dois componentes pode ser, por exemplo, um arranjo envoltório-núcleo (no qual um polímero é circundado por outro), um arranjo lado-a-lado, um arranjo pi segmentado ou um arranjo "ilhas no mar". As fibras de dois componentes são ainda descritas em USP 6.225.243, 6.140.442, 5.382.400, 5.336.552 e 5.108.820.

[0026] "Fibras expandidas sob fusão" são fibras formadas extrudando uma composição de polímero termoplástico através de uma pluralidade de capilares de matriz, usualmente circulares, finos como filamentos ou filetes em correntes gasosas (por exemplo, ar) de alta velocidade convergentes que funcionam para atenuar os filamentos ou filetes a diâmetros reduzidos. Os filamentos ou filetes são transportados por correntes gasosas de alta velocidade e depositados numa superfície coletora para formar uma rede de fibras dispersadas aleatoriamente com diâmetros médios geralmente menores que 10 microns.

[0027] "Fibras fiada por fusão" são fibras formadas fundindo pelo menos um polímero e depois estirando a fibra na

massa fundida até um diâmetro (ou outra forma de seção transversal) menor que o diâmetro (ou outra forma de seção transversal) da matriz.

[0028] "Fibras termossoldadas" são fibras formadas extrudando um composição de polímero termoplástico fundida como filamentos através de uma pluralidade de capilares de matriz, usualmente circulares, finos de uma fieira. O diâmetro dos filamentos extrudados é reduzido rapidamente, e depois os filamentos são depositados sobre uma superfície coletora para formar uma rede de fibras dispersadas aleatoriamente com diâmetros médios geralmente entre cerca de 7 e cerca de 30 microns.

[0029] "Não tecido" significa uma rede ou pano tendo uma estrutura fibras ou filetes individuais que estão intercaladas aleatoriamente, mas não de uma maneira identificável tal como é o caso de um pano entrelaçado. A fibra elástica de acordo com incorporações da invenção pode ser empregada para preparar estruturas não tecidas assim como estruturas compostas de pano não tecido elástico em combinação com materiais não elásticos.

[0030] "Fio" significa um comprimento contínuo de filamentos torcidos ou emaranhados de outra maneira que podem ser usados na manufatura de panos tecidos ou entrelaçados e outros artigos. O fio pode ser coberto ou não coberto. Fio coberto é um fio envolvido pelo menos parcialmente por uma cobertura externa de outra fibra ou material, tipicamente uma fibra natural tal como algodão ou lã.

[0031] "Polímero" significa um composto polimérico preparado polimerizando monômeros do mesmo tipo ou de tipos diferentes. O termo genérico "polímero" abrange os termos

"homopolímero", "copolímero", "terpolímero" bem como "interpolímero".

[0032] "Interpolímero" significa um polímero preparado pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico "interpolímero" inclui o termo "copolímero" (que usualmente se emprega referindo-se a um polímero preparado a partir de três tipos diferentes de monômeros). Ele também inclui polímeros produzidos polimerizando quatro ou mais tipos de monômeros.

[0033] O termo "interpolímero de propileno/ α -olefina" refere-se aos polímeros com a fração molar majoritária de todo o polímero sendo de propileno. Preferivelmente, o propileno compreende pelo menos 50 por cento molar de todo o polímero, mais preferivelmente pelo menos 60 por cento molar, pelo menos 70 por cento molar, ou pelo menos 80 por cento molar, com o restante de todo o polímero compreendendo pelo menos um outro comonômero. Para copolímeros de propileno/octeno, a composição preferida inclui um conteúdo de propileno maior que cerca de 80 por cento molar com um conteúdo de octeno menor ou igual a 20 por cento molar. Em algumas incorporações, os interpolímeros de propileno/ α -olefina não incluem aqueles produzidos em baixos rendimentos ou em quantidade mínima ou como um subproduto de um processo químico. Embora is interpolímeros de propileno/ α -olefina possam ser misturados com um ou mais polímeros, os interpolímeros de propileno/ α -olefina quando produzidos estão substancialmente puros e constituem o componente majoritário de um processo de polimerização.

[0034] Os interpolímeros de propileno/ α -olefina compreendem propileno e um ou mais comonômeros

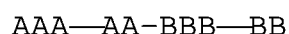
copolimerizáveis de α -olefina, caracterizados por blocos ou segmentos múltiplos (isto é, dois ou mais) de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), preferivelmente um copolímero em multibloco. Em algumas incorporações, o copolímero em multibloco pode ser representado pela seguinte fórmula:



onde n é pelo menos 1, preferivelmente um número inteiro maior que 1, tais como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, ou maior; "A" representa um segmento ou bloco duro e "B" representa um segmento ou bloco mole. Preferivelmente, os blocos A e os blocos B ligam-se de maneira linear, não numa forma ramificada ou em forma de estrela. Segmentos "duros" se referem aos blocos de unidades polimerizadas nas quais o propileno está presente numa quantidade maior que 95 por cento em peso, e preferivelmente maior que 98 por cento em peso. Em outras palavras, o conteúdo de comonômero nos segmentos duros é menor que 5 por cento em peso, e preferivelmente menor que 2 por cento em peso. Em algumas incorporações, os segmentos duros compreendem todo ou substancialmente todo propileno. Por outro lado, segmentos "moles" se referem aos blocos de unidades polimerizadas nas quais o conteúdo de comonômero é maior que 5 por cento em peso, preferivelmente maior que 8 por cento em peso, maior que 10 por cento em peso, ou maior que 15 por cento em peso. Em algumas incorporações, o conteúdo de comonômero em segmentos moles pode ser maior que 20 por cento em peso, maior que 25 por cento em peso, maior que 30 por cento em peso, maior que 35 por cento em peso,

maior que 40 por cento em peso, maior que 45 por cento em peso, maior que 50 por cento em peso, ou maior que 60 por cento em peso.

[0035] Em algumas incorporações, os blocos A e os blocos B estão distribuídos aleatoriamente ao longo da cadeia polimérica. Em outras palavras, os copolímeros em bloco não têm uma estrutura como:



[0036] Em outras incorporações, os copolímeros em bloco não têm um terceiro tipo de bloco. Em outras incorporações ainda, cada um dos blocos A e B tem monômeros ou comonômeros aleatoriamente distribuídos dentro do bloco. Em outras palavras, nem o bloco A nem o bloco B compreende dois ou mais segmentos (ou sub-blocos) de composição distinta, tal como um segmento de extremidade, que tem uma composição diferente da do resto do bloco.

[0037] O termo "cristalino", se empregado, referir-se-á a um polímero que possui uma transição de primeira ordem ou ponto de fusão cristalino (T_m) determinado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) ou por técnica equivalente. O termo pode ser usado de uma forma que permite a troca ou substituição com o termo "semicristalino". O termo "amorfo" refere-se a um polímero não dispondo de um ponto de fusão cristalino determinado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) ou por técnica equivalente.

[0038] O termo "copolímero em multibloco" ou "copolímero segmentado" refere-se a um polímero compreendendo duas ou mais regiões ou segmentos quimicamente distintos (referidos como "blocos"), preferivelmente ligados linearmente, isto é, um polímero compreendendo unidades diferenciadas quimicamente

que se unem ponta com ponta com respeito à funcionalidade etilênica polimerizada, ao invés de maneira pendente ou enxertada. Numa incorporação preferida, os blocos diferem na quantidade ou tipo de comonômero incorporado nos mesmos, na densidade, na quantidade de cristalinidade, no tamanho de cristalito atribuível a um polímero de tal composição, no tipo ou grau de taticidade (isotático ou sindiotático), na regio-regularidade ou regio-irregularidade, na quantidade de ramificação, incluindo ramificação de cadeia longa ou hiper-ramificação, na homogeneidade, ou em qualquer outra propriedade química ou física. Os copolímeros em bloco se caracterizam pela distribuições únicas tanto de índice de polidispersividade (PDI ou M_w/M_n), de distribuição de comprimento de bloco e/ou como pela distribuição de número de blocos devido ao processo de manufatura único dos copolímeros. Mais especificamente, quando produzidos num processo contínuo, os polímeros possuem desejavelmente PDI de 1,7 a 2,9, preferivelmente de 1,8 a 2,5, mais preferivelmente de 1,8 a 2,2, e muitíssimo preferivelmente de 1,8 a 2,1. Quando produzidos num processo por batelada ou semibatelada, os polímeros possuem PDI de 1,0 a 2,9, preferivelmente de 1,3 a 2,5, mais preferivelmente de 1,4 a 2,0, e muitíssimo preferivelmente de 1,4 a 1,8.

[0039] Na descrição seguinte, todos os números aqui divulgados são valores aproximados, independentemente se for usado com o termo "cerca de" ou "aproximado" juntamente com o mesmo. Eles podem variar em 1 por cento, 2 por cento, 5 por cento, ou, algumas vezes, 10 a 20 por cento. Sempre que se divulgar um intervalo numérico com um limite inferior, R^L , e um limite superior, R^U , qualquer número que cair dentro do

intervalo estará especificamente divulgado. Em particular, os números seguintes dentro do intervalo estão especificamente divulgados: $R=R^L+k*(R^U-R^L)$, sendo que k é uma variável variando de 1 por cento a 100 por cento com um incremento de 1 por cento, isto é, k é 1 por cento, 2 por cento, 3 por cento, 4 por cento, 5 por cento, ..., 50 por cento, 51 por cento, 52 por cento, ..., 95 por cento, 96 por cento, 97 por cento, 98 por cento, 99 por cento, ou 100 por cento. Além disso, qualquer intervalo numérico definido por dois números R tal como definido acima também está especificamente divulgado.

[0040] Incorporações da invenção provêm fibras produzidas a partir de novos interpolímeros de propileno/ α -olefina com propriedades únicas e panos e outros produtos fabricados a partir de tais fibras. As fibras podem ter boa resistência à abrasão, baixo coeficiente de atrito, elevada temperatura de serviço superior, elevada força de recuperação/retração, baixa tensão de relaxação (altas e baixas temperaturas), estiramento suave, elevada elongação na ruptura, inerte, resistência química, e/ou resistência a UV. As fibras podem ser fiadas sob fusão a uma taxa de giro relativamente alta e temperatura menor. Além disso, as fibras são menos pegajosas, resultando em melhor desempenho ao desenrolar e melhor vida de prateleira, e são substancialmente livres de encordoamento (isto é, enfeixamento de fibra). Como as fibras podem ser fiadas numa taxa de giro maior, a produtividade operacional de produção das fibras é elevada. Tais fibras também têm extensas janelas de formação e extensas janelas de processamento.

Interpolímeros de propileno/ α -olefina

[0041] Os interpolímeros de propileno/ α -olefina usados em incorporações da invenção (também referidos como "interpolímero inventivo" ou "polímero inventivo") compreendem propileno e um ou mais comonômeros de α -olefina copolimerizáveis em forma polimerizada, se caracterizam por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), preferivelmente um copolímero em blocos múltiplos. Os interpolímeros de propileno/ α -olefina se caracterizam por uma ou mais dos aspectos descritos a seguir.

[0042] Num aspecto, os interpolímeros de propileno/ α -olefina têm M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5 e pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius e densidade, d , em grama/centímetro cúbico (g/cm^3), sendo que os valores numéricos das variáveis correspondem às relações:

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2, \text{ e preferivelmente}$$

$$T_m \geq -6288,1 + 13141(d) - 6720,3(d)^2, \text{ e mais preferivelmente}$$

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

[0043] Diferentemente dos copolímeros de propileno/ α -olefina aleatórios tradicionais cujos pontos de fusão diminuem com a diminuição de densidade, os interpolímeros inventivos (representados por losangos) exibem pontos de fusão substancialmente independentes da densidade, particularmente quando a densidade está entre cerca de 0,87 g/cm^3 e cerca de 0,95 g/cm^3 . Por exemplo, o ponto de fusão de tais polímeros está na faixa de cerca de 110°C a cerca de 130°C quando a densidade varia de 0,875 g/cm^3 a cerca de 0,945 g/cm^3 . Em algumas incorporações, o ponto de fusão de tais polímeros está na faixa de cerca de 115°C a cerca de

125°C quando a densidade varia de 0,875 g/cm³ a cerca de 0,945 g/cm³.

[0044] Em outro aspecto, os interpolímeros de propileno/ α -olefina compreendem na forma polimerizada de propileno e uma ou mais α -olefinas e se caracterizam por um ΔT , em graus Celsius, definido como a temperatura para o pico de calorimetria diferencial de varredura ("DSC") mais alto menos a temperatura para o pico de fracionamento de análise de cristalização ("CRYSTAF") mais alto, e por um calor de fusão em J/g, ΔH , e 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.

[0045] Além disso, ΔT é maior ou igual a 48°C para ΔH maior que 130 J/g. Determina-se o pico de CRYSTAF usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo (isto é, o pico deve representar pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo), e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico de CRYSTAF identificável, então a temperatura de CRYSTAF será de 30°C, e ΔH será o valor numérico do calor de fusão em J/g. Mais preferivelmente, o pico de CRYSTAF máximo compreende pelo menos 10 por cento do polímero cumulativo.

[0046] Já em outro aspecto, os interpolímeros de propileno/ α -olefina têm uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando fracionamento por eluição com elevação de temperatura ("TREF"), caracterizada pelo fato de a dita fração ter um conteúdo molar de comonômero maior, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10, 15, 20 ou 25 por cento maior que aquele de um interpolímero de propileno

aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o interpolímero de propileno aleatório comparável compreende os mesmos comonômeros, e tem índice de fusão, densidade, e conteúdo molar de comonômero (baseado no polímero inteiro) dentro de 10 por cento daquele do interpolímero em bloco. Preferivelmente, a M_w/M_n do interpolímero comparável também está dentro de 10 por cento daquela do interpolímero em bloco e/ou o interpolímero comparável tem um conteúdo total de comonômero dentro de 10 por cento em peso daquele do interpolímero em bloco.

[0047] Em outro aspecto ainda, os interpolímeros de propileno/ α -olefina se caracterizam por uma recuperação elástica porcentual, R_e , em 300 por cento de deformação e 1 ciclo medido numa película moldada pro compressão de um interpolímero de propileno/ α -olefina, e por ter uma densidade, d , em grama/centímetro cúbico (g/cm^3), sendo que os valores numéricos de R_e e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de propileno/ α -olefina está substancialmente livre 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 $R_e \geq 1511 - 1629(d)$.

[0048] Comparados aos copolímeros aleatórios tradicionais, os interpolímeros inventivos têm recuperações elásticas substancialmente maiores para a mesma densidade.

[0049] Em algumas incorporações, os interpolímeros de propileno/ α -olefina têm um limite de resistência à tração acima de 10 MPa, preferivelmente um limite de resistência à tração ≥ 11 MPa, mais preferivelmente um limite de resistência à tração ≥ 13 MPa e uma elongação na ruptura de

pelo menos 600 por cento, mais preferivelmente de pelo menos 900 por cento numa taxa de separação de cruzamento de 11 cm/minuto.

[0050] Em outras incorporações, os interpolímeros de propileno/ α -olefina têm (1) uma razão de módulo de armazenamento, $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$, de 1 a 50, preferivelmente de 1 a 20, mais preferivelmente de 1 a 10; e/ou (2) uma deformação por compressão menor que 80 por cento, preferivelmente menor que 70 por cento, especialmente menor que 60 por cento, menor que 50 por cento, ou menor que 40 por cento, até uma deformação por compressão de 0 por cento.

[0051] Em algumas incorporações, os interpolímeros de propileno/ α -olefina têm um calor de fusão menor que 85 J/g e/ou resistência ao bloqueio de pelota menor ou igual a 4800 Pa (100 libras/pé²), preferivelmente menor ou igual a 2400 Pa (50 libras/pé²), especialmente menor ou igual a 240 Pa (5 libras/pé²), e tão baixa quanto 0 Pa (0 libra/pé²).

[0052] Em outras incorporações, os interpolímeros de propileno/ α -olefina em forma polimerizada com pelo menos 50 por cento molar de propileno têm uma deformação por compressão a 70°C menor que 80 por cento, preferivelmente menor que 70 por cento ou menor que 60 por cento, muitíssimo preferivelmente menor que 40 a 50 por cento e até próximo de zero por cento.

[0053] Em algumas incorporações, os copolímeros em multiblocos possuem PDI correspondendo a uma distribuição de Schultz-Flory ao invés de uma distribuição de Poisson. Os copolímeros são ainda caracterizados por terem tanto uma distribuição de blocos polidispersa como uma distribuição polidispersa de tamanhos de bloco e por possuírem uma

distribuição muitíssimo provável de comprimentos de blocos. Os copolímeros em multiblocos preferidos são aqueles contendo 4 ou mais blocos ou segmentos incluindo blocos terminais. Mais preferivelmente, os copolímeros incluem pelo menos 5, 10 ou 20 blocos ou segmentos incluindo blocos terminais.

[0054] O conteúdo de comonômero pode ser medido usando qualquer técnica apropriada, sendo preferidas técnicas baseadas em espectroscopia de ressonância magnética nuclear ("NMR"). Além disso, para polímeros ou misturas de polímeros tendo curvas de TREF relativamente amplas, desejavelmente, o polímero é primeiramente fracionado usando TREF em frações tendo cada uma faixa de temperatura eluída de 10°C ou menos. Isto é, cada fração eluída tem uma janela de temperatura de coleta de 10°C ou menos. Usando esta técnica, os ditos interpolímeros em bloco têm pelo menos uma tal fração tendo um conteúdo molar de comonômero maior que o de uma fração correspondente do interpolímero comparável.

[0055] Preferivelmente, para interpolímeros de propileno e 1-octeno, o interpolímero em bloco tem um conteúdo de comonômero da fração de TREF eluindo entre 40 e 130°C maior ou igual à quantidade $(-0,2013)T + 20,07$, mais preferivelmente maior ou igual à quantidade $(-0,2013)T + 21,07$, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição de pico da fração de TREF sendo comparada, medida em °C.

[0056] Além das propriedades e aspectos descritos aqui acima, os polímeros inventivos podem ser caracterizados por uma ou mais características adicionais. Num aspecto, o polímero inventivo é um interpolímero de olefina, compreendendo preferivelmente propileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis em forma polimérica,

caracterizado por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizada diferindo em propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), muitíssimo preferivelmente um copolímero de multiblocos, o dito interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionada usando incrementos de TREF, caracterizada pelo fato de a dita fração ter um conteúdo molar de comonômero maior, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10, 15, 20 ou 25 por cento maior, que aquele de uma fração de interpolímero de propileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o interpolímero de propileno aleatório comparável tem os mesmos comonômeros, e um índice de fusão, densidade, e conteúdo molar de comonômero (baseado no polímero inteiro) dentro de 10 por cento daquele do interpolímero em bloco. Preferivelmente, a M_w/M_n do interpolímero comparável também está dentro de 10 por cento daquela do interpolímero em bloco e/ou o interpolímero comparável tem um conteúdo de comonômero total dentro de 10 por cento daquele do interpolímero em bloco.

[0057] Preferivelmente, os interpolímeros acima são interpolímeros de propileno e pelo menos uma alfa-olefina, especialmente aqueles interpolímeros tendo uma densidade de polímero total de cerca de 0,855 a cerca de 0,935 g/cm³, e mais especialmente para polímeros tendo mais que cerca de 1 por cento molar de comonômero, o interpolímero em bloco tem um conteúdo de comonômero da fração de TREF eluindo entre 40 e 130°C maior ou igual à quantidade $(-0,1356)T + 13,89$, mais preferivelmente maior ou igual à quantidade $(-0,1356)T + 21,07$, onde T é o valor numérico da temperatura de pico de

eluição de TREF da fração de TREF sendo comparada, medida em °C.

[0058] O conteúdo de comonômero pode ser medido usando qualquer técnica apropriada, sendo preferidas técnicas baseadas em espectroscopia de ressonância magnética nuclear ("NMR"). Além disso, para polímeros ou misturas de polímeros tendo curvas de TREF relativamente amplas, desejavelmente, o polímero é primeiramente fracionado usando TREF em frações tendo cada uma faixa de temperatura eluída de 10°C ou menos. Isto é, cada fração eluída tem uma janela de temperatura de coleta de 10°C ou menos. Usando esta técnica, os ditos interpolímeros em bloco têm pelo menos uma tal fração tendo um conteúdo molar de comonômero maior que o de uma fração correspondente do interpolímero comparável.

[0059] Noutro aspecto, o polímero inventivo é um interpolímero de olefina, compreendendo, preferivelmente, propileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis em forma polimerizada, caracterizado por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), muitíssimo preferivelmente um copolímero em multiblocos, o dito interpolímero em blocos tendo um pico (mas não exatamente uma fração molecular) que elui entre 40°C e 130°C (mas sem frações individuais isoladas e/ou coletadas), caracterizado pelo fato de o dito pico ter um conteúdo de comonômero estimado por espectroscopia na região do infravermelho quando expandido usando um cálculo de área de largura total/semi-área máxima (FWHM), ter um conteúdo molar médio de comonômero maior, preferivelmente 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior, que o

daquele de um pico de interpolímero de propileno aleatório comparável na mesma temperatura de eluição e expandido usando um cálculo de área de largura total/semi-área máxima (FWHM), sendo que o dito interpolímero de propileno aleatório comparável compreende os mesmos comonômeros, preferivelmente ele é o mesmo comonômero, e tem um índice de fusão, densidade, e conteúdo molar de comonômero (baseado no polímero inteiro) dentro de 10 por cento do daquele do interpolímero em bloco. Preferivelmente a M_w/M_n do interpolímero comparável também está dentro de 10 por cento da daquela do interpolímero em bloco e/ou o interpolímero comparável tem um conteúdo total de comonômero dentro de 10 por cento do daquele do interpolímero em bloco. O cálculo de área de largura total/semi-área máxima (FWHM) baseia-se na razão de área de resposta de metil para metileno [CH_3/CH_2] do detector de infravermelho de ATREF, sendo que o pico mais alto (máximo) é identificado a partir da linha de base, e depois se determina a área FWHM. Para uma distribuição medida usando um pico de 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 de ATREF dividindo a altura de pico por dois, e depois traçando uma linha horizontal à linha de base, que intercepta as porções esquerda e direita da curva ATREF. Faz-se a curva de calibração para conteúdo de comonômero usando copolímeros de propileno/alfa-olefina aleatórios, plotando conteúdo de comonômero de NMR contra razão de área FWHM do pico de TREF. Para este método de infravermelho, a curva de calibração é gerada para o mesmo tipo de comonômero de interesse. O conteúdo de comonômero de pico de TREF do polímero inventivo

pode ser determinado por referência a esta curva de calibração usando sua razão de área metil:metileno FWHM do pico de TREF.

[0060] O conteúdo de comonômero pode ser medido usando qualquer técnica apropriada, sendo preferidas técnicas baseadas em espectroscopia de ressonância magnética nuclear ("NMR"). Usando esta técnica, os ditos interpolímeros em bloco têm conteúdo molar de comonômero maior que o de um interpolímero comparável correspondente.

[0061] Preferivelmente, para os interpolímeros acima de propileno e pelo menos uma alfa-olefina, especialmente aqueles interpolímeros tendo uma densidade polimérica total de cerca de 0,855 a cerca de 0,935 g/cm³, e mais especialmente para polímeros tendo mais que cerca de 1 por cento molar de comonômero, o interpolímero em bloco tem um conteúdo de comonômero da fração de TREF eluindo entre 40 e 130°C maior ou igual à quantidade $(-0,2013)T + 20,07$, mais preferivelmente maior ou igual à quantidade $(-2013)T + 21,07$, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição de pico da fração de TREF sendo comparada, medida em °C.

[0062] Em outro aspecto ainda, o polímero inventivo é um interpolímero de olefina, compreendendo, preferivelmente, propileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis em forma polimerizada, caracterizado por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), muitíssimo preferivelmente um copolímero em multiblocos, o dito interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionada usando incrementos de TREF, caracterizado pelo fato de que toda fração tendo um

conteúdo de comonômero de pelo menos cerca de 6 por cento molar, tem um ponto de fusão maior que cerca de 10°C. Para aquelas frações tendo um conteúdo de comonômero de cerca de 3 por cento molar a cerca de 6 por cento molar, toda fração tem um ponto de fusão medido por DSC de cerca de 110°C ou maior. Mais preferivelmente, as ditas frações de polímero, tendo pelo menos 1 por cento molar de comonômero, têm um ponto de fusão medido por DSC que corresponde à equação:

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

[0063] Já em outro aspecto, o polímero inventivo é um interpolímero de olefina compreendendo, preferivelmente, propileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis em forma polimerizada, caracterizado por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), muitíssimo preferivelmente um copolímero em multiblocos, o dito interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionada usando incrementos de TREF, caracterizado pelo fato de que toda fração tendo um conteúdo que tem uma temperatura de eluição medida por ATREF maior ou igual à cerca de 76°C, terá uma entalpia de fusão (calor de fusão) medida por DSC, correspondendo à equação:

$$\text{Calor de fusão (J/g)} \leq (3,1718) (\text{temperatura de eluição ATREF em } ^\circ\text{C}) - 136,58.$$

[0064] Interpolímeros tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionados usando incrementos de TREF, caracterizados pelo fato de que toda fração que tem uma temperatura de eluição medida por ATREF entre 40°C e 76°C, tem uma entalpia de fusão (calor e fusão) medida por DSC, correspondendo à equação:

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

Medida de composição de comonômero de pico ATREF por detector infravermelho

[0065] A composição de comonômero do pico de TREF pode ser medida usando um detector infravermelho IR4 obtenível de Polymer Char, Valência, Espanha (<http://www.polymerchar.com/>).

[0066] O "modo de composição" do detector é equipado com um sensor de medida (CH₂) e sensor de composição (CH₃) que fixam filtros infravermelhos de banda estreita na região de 2800-3000 cm⁻¹. O sensor de medida detecta os carbonos de metileno (CH₂) no polímero (que dizem respeito diretamente à concentração de polímero em solução) enquanto que o sensor de composição detecta os grupos metila (CH₃) do polímero. A razão matemática do sinal de composição (CH₃) dividido pelo sinal de medida (CH₂) é sensível ao conteúdo de comonômero do polímero medido em solução e sua resposta é calibrada com padrões conhecidos de copolímero de propileno/alfa-olefina.

[0067] O detector quando usado com um instrumento de ATREF provê tanto uma resposta de sinal de concentração (CH₂) como um sinal de resposta de composição (CH₃) do polímero eluído durante o processo de TREF. Pode ser criada uma calibração de polímero específica medindo a razão de área de CH₃ para CH₂ para polímeros com conteúdo de comonômero conhecido (preferivelmente medido por NMR). O conteúdo de comonômero de um pico ATREF de um polímero pode ser estimado aplicando a calibração de referência da razão das áreas para a resposta individual de CH₃ e de CH₂ (isto é, razão de área CH₃/CH₂ contra conteúdo de comonômero).

[0068] A área dos picos pode ser calculada usando um cálculo de área de largura total/semi-área máxima (FWHM) após aplicar as linhas de base para integrar as respostas de sinal individuais do cromatograma de TREF. O cálculo de área de largura total/semi-área máxima baseia-se na razão de área de resposta de metila para metileno $[\text{CH}_3/\text{CH}_2]$ do detector infravermelho de ATREF, sendo que o pico maior (o mais alto) é identificado a partir da linha de base, e então se determina a área de FWHM. Para uma distribuição medida usando um pico de 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 de ATREF, dividindo a altura de pico por dois, e depois traçando uma linha horizontal à linha de base, que intercepta as porções esquerda e direita da curva de ATREF.

[0069] A aplicação de espectroscopia na região do infravermelho para medir o conteúdo de comonômero de polímeros neste método infravermelho ATREF é, em princípio, semelhante àquela de sistemas GPC/FTIR descritos nas seguintes referências: Markovich, Ronald P.; Hazlitt, Lonnie G.; Smith, Linley, "Development of gel-permeation chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy for characterization of propylene-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 propylene-1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR)", *Polymer* (2002), 43, 59-170, ambas as quais aqui se incorporam, em sua totalidade, por referência.

[0070] Já em outro aspecto, o interpolímero de propileno/ α -olefina inventivo caracteriza-se por um índice médio de bloco, ABI, que é maior que zero e até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3. O índice médio de bloco, ABI, é a média ponderal do índice de bloco para cada uma das frações poliméricas obtidas em TREF preparativo 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 i -ésima fração do interpolímero de propileno/ α -olefina inventivo obtido em TREF preparativo, e w_i é a por cento em peso da i -ésima fração.

[0071] Para cada fração polimérica, define-se BI por uma das seguintes equações (ambas as quais dão o mesmo valor de 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 de ATREF preparativa para a i -ésima fração (preferivelmente expressa em Kelvin), P_x é a fração molar de propileno para a i -ésima fração, que pode ser medida por NMR ou IR acima descrito. P_{AB} é a fração molar de todo o interpolímero de propileno/ α -olefina (antes de fracionamento), que também pode ser medida por NMR ou IR. T_A e P_A são respectivamente, a temperatura de eluição de ATREF e a fração molar de propileno para "segmentos duros" puros (que se refere aos segmentos cristalinos do interpolímero). Como aproximação de primeira ordem, os valores de T_A e P_A são ajustados àqueles para homopolímero de propileno, se os valores reais para os "segmentos duros" não forem obteníveis.

T_{AB} é a temperatura de ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma fração molar de propileno de P_{AB} . T_{AB} pode ser calculada usando a seguinte equação:

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

onde α e β são duas constantes que podem ser determinadas por calibração usando vários copolímeros de propileno aleatórios. Note-se que α e β podem variar de instrumento para instrumento. Além disso, poderá ser necessário criar sua própria curva de calibração com a composição polimérica de interesse e também numa faixa de peso molecular semelhante às das frações. Há um pequeno efeito de peso molecular. Se a curva de calibração for obtida de faixas semelhantes de peso molecular, tal efeito será essencialmente desprezível. Em algumas incorporações, os copolímeros de propileno 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 propileno de P_x . T_{X0} pode ser calculada de $\ln P_x = \alpha/T_{X0} + \beta$. Reciprocamente, P_{X0} é a fração molar de propileno para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma temperatura ATREF de T_x , que pode ser calculada de $\ln P_{X0} = \alpha/T_x + \beta$.

[0072] Uma vez obtido o índice de bloco para cada fração de TREF preparativa se pode calcular o índice de bloco médio ponderal, ABI, para todo o polímero. Em algumas incorporações, ABI é maior que zero mas menor que cerca de 0,3 ou de cerca de 0,1 a cerca de 0,3. Em outras incorporações, ABI é maior que cerca de 0,3 e até cerca de 1,0. Preferivelmente, ABI deve estar na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 0,7, de cerca de 0,5 a cerca de 0,7, ou de cerca

de 0,6 a cerca de 0,9. Em algumas incorporações, ABI está na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 0,9, de 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 incorporações, ABI está na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 1,0, de cerca de 0,5 a cerca de 1,0, ou de cerca de 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.

[0073] Outra característica do interpolímero de propileno/ α -olefina inventivo é a de compreender pelo menos uma fração de polímero que pode ser obtida por TREF preparativa, sendo que a fração tem um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular M_w/M_n , maior que cerca de 1,3. Em algumas incorporações, a fração de polímero tem um índice de bloco maior que cerca de 0,6 e até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,7 e até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,8 e até cerca de 1,0, ou maior que cerca de 0,9 e até cerca de 1,0. Em outras incorporações, a fração de polímero tem índice de bloco maior que maior que cerca de 0,1 e até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,2 e até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,3 e até cerca de 1,0, ou maior que cerca de 0,4 e até cerca de 1,0. Em outras incorporações ainda, a fração de polímero tem um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e até cerca de 0,5, maior que cerca de 0,2 e até cerca de 0,5, maior que cerca de 0,3 e até cerca de 0,5, ou maior que cerca de 0,4 e até cerca de 0,5. Já em outras incorporações, a fração de polímero tem um índice de bloco maior que cerca de 0,2 e até cerca de 0,9, maior que cerca de 0,3 e até cerca de 0,8, maior que cerca de

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

[0074] Para copolímeros de propileno e uma α -olefina, os polímeros inventivos possuem, preferivelmente, (1) um PDI de pelo menos 1,3, mais preferivelmente de pelo menos 1,5, de pelo menos 1,7, ou de pelo menos 2,0, e muitíssimo preferivelmente de pelo menos 1,6 até um valor máximo de 5,0, mais preferivelmente até um máximo de 3,5, e especialmente até um máximo de 2,7; (2) um calor de fusão de 80 J/g ou menor; (3) um conteúdo de propileno de pelo menos 50 por cento; (4) uma temperatura de transição vítrea, T_g , menor que -25°C , mais preferivelmente menor que -30°C , e/ou (5) uma e somente uma T_m .

[0075] Além disso, os polímeros inventivos podem ter, sozinhos ou em combinação com quaisquer outras propriedades aqui divulgadas, um módulo de armazenamento, G' , tal que $\log(G')$ seja maior ou igual a 400 kPa, preferivelmente maior ou igual a 1,0 MPa, numa temperatura de 100°C . Além do mais, os polímeros inventivos possuem um módulo de armazenamento relativamente plano como uma função de temperatura no intervalo de 0 a 100°C que é característico de copolímeros em bloco, e até agora desconhecido para um copolímero de olefina, especialmente um copolímero de propileno e de uma ou mais α -olefinas alifáticas de C_2 ou C_{4-8} . (neste contexto, o termo "relativamente plano" significa que $\log(G')$ (em Pascal) diminui por menos que uma ordem de grandeza entre 50 e 100°C , preferivelmente entre 0 e 100°C).

[0076] Os interpolímeros inventivos põem ser ainda caracterizados por uma profundidade de penetração via análise termomecânica de 1 mm numa temperatura de pelo menos 90°C bem

como um módulo de flexão de 20 MPa (3 kpsi) a 90 MPa (13 kpsi). Alternativamente, os interpolímeros inventivos podem ter uma profundidade de penetração via análise termomecânica de 1 mm numa temperatura de pelo menos 104°C bem como um módulo de flexão de pelo menos 20 MPa (3 kpsi). Eles podem ser caracterizados por terem uma resistência à abrasão (ou perda de volume) menor que 90 mm³.

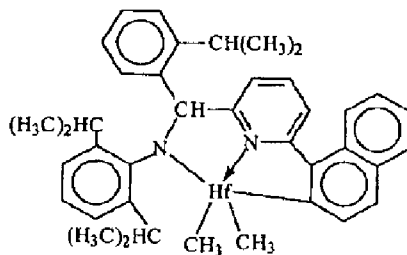
[0077] Adicionalmente, os interpolímeros da invenção podem ter um índice de fusão, I_2 , de 0,01 a 2000 g/10 minutos, preferivelmente de 0,01 a 1000 g/10 minutos, mais preferivelmente de 0,01 a 500 g/10 minutos, e especialmente de 0,01 a 100 g/10 minutos. Os polímeros podem ter pesos moleculares, M_w , de 1.000 g/mol a 5.000.000 g/mol, preferivelmente de 1.000 g/mol a 1.000.000 g/mol, mais preferivelmente 10.000 g/mol a 500.000 g/mol, e especialmente 10.000 g/mol a 300.000 g/mol. A densidade dos polímeros inventivos pode ser de 0,80 a 0,99 g/cm³ e preferivelmente para polímeros contendo propileno de 0,85 g/cm³ a 0,97 g/cm³.

[0078] O processo de manufatura de polímeros baseados em etileno foram divulgados nos seguintes pedidos de patente: pedido provisório de patente U.S. N° 60/553.906, depositado em 17 de março de 2004; pedido provisório de patente U.S. N° 60/662.937, depositado em 17 de março de 2005; pedido provisório de patente U.S. N° 60/662.939, depositado em 17 de março de 2005; pedido provisório de patente U.S. N° 60/662.938, depositado em 17 de março de 2005; pedido PCT N° PCT/US2005/008916, depositado em 17 de março de 2005; pedido PCT N° PCT/US2005/008915, depositado em 17 de março de 2005; e pedido PCT N° PCT/US2005/008917, depositado em 17 de março de 2005, todos os quais aqui se incorporam, em sua

totalidade, por referência. Os métodos divulgados podem ser usados semelhantemente para preparar polímeros baseados em propileno com ou sem modificações. Por exemplo, um tal método compreende contatar propileno e opcionalmente um ou mais monômeros polimerizáveis de adição outros que não propileno em condições de polimerização por adição com uma composição de catalisador compreendendo: a mistura ou produto de reação resultante de combinar: (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 menor que 90 por cento, preferivelmente menor que 50 por cento, muitíssimo preferivelmente menor que 5 por cento do índice de incorporação do catalisador (A), e (C) um agente de transferência (ou traslado) de cadeia.

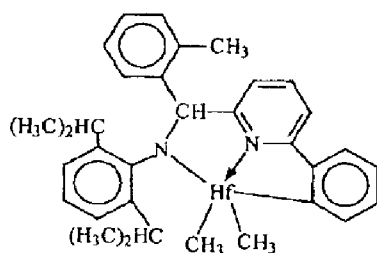
[0079] Agente de transferência de cadeia e catalisadores representativos estão a seguir.

[0080] Catalisador (A1) é dimetil [N-(2,6-di(1-metil-etil)fenil)amido) (2-isopropil-fenil) (α -naftalen-2-diil)metano)háfneo, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003 US 0204017, USNN 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.

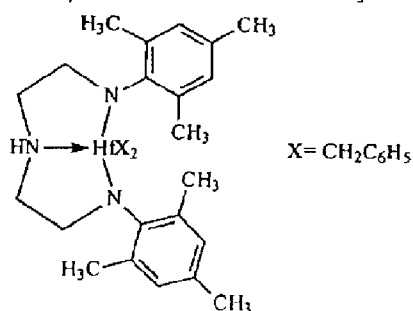


[0081] Catalisador (A2) é dimetil [N-(2,6-di(1-metil-etil)fenil)amido) (2-metil-fenil) (1,2-fenileno-6-piridin-2-diil)metano)háfneo, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003 US 0204017, USNN 10/429.024, depositado

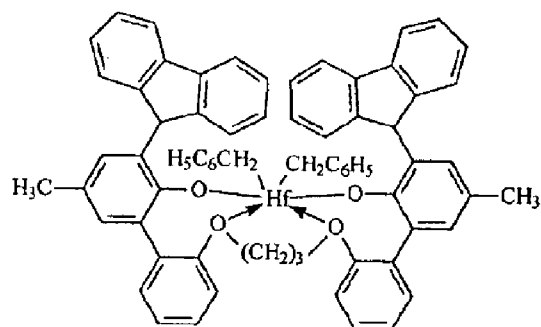
em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.



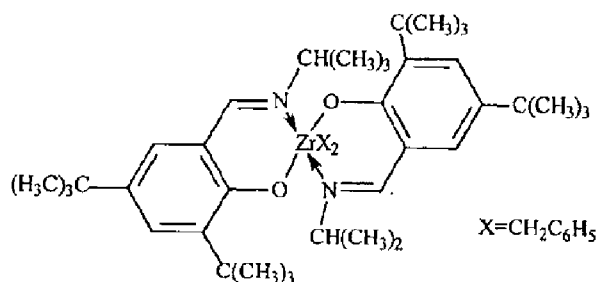
[0082] Catalisador (A3) é dibenzil bis[N,N'''-(2,4,6-tri(metil-fenil)amido)etilenodiamina]háfnio.



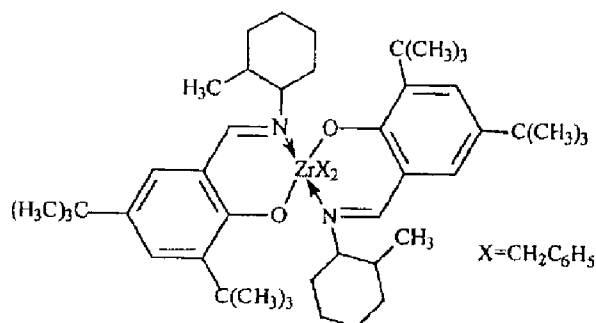
[0083] Catalisador (A4) é dibenzil bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi-metil)ciclo-hexano-1,2-diil zircônio (IV), preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2004/0010103.



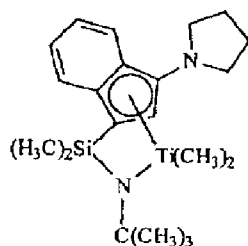
[0084] Catalisador (B1) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-terciobutil-fenileno) (1-(N-(1-metil-etil)imino)metil) (2-oxoil)zircônio



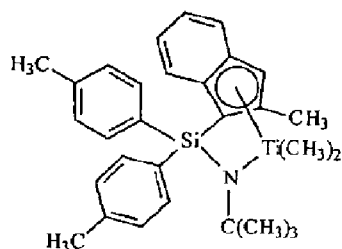
Catalisador (B2) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-terciobutil-fenileno) (1-(N-(2-metil-ciclo-hexil) imino) metil) (2-oxoil) zircônio



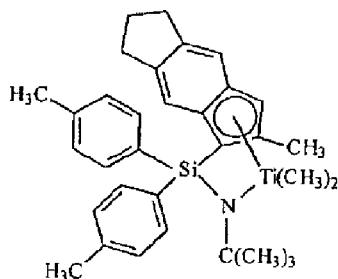
[0085] Catalisador (C1) é dimetil (terciobutilamido) dimetil (3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il) silano titânio preparado substancialmente de acordo com as técnicas de USP 6.268.444:



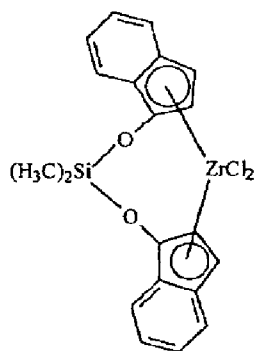
[0086] Catalisador (C2) é dimetil (terciobutilamido) di(4-metil-fenil) (2-metil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il) silano titânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2003/004286:



[0087] Catalisador (C3) é dimetil (terciobutilamido)di(4-metil-fenil) (2-metil-1,2,3,3a,8a-η-s-indacen-1-il) silano titânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2003/004286:



[0088] Catalisador (D1) é dicloreto de bis(dimetil-di-siloxano) (indeno-1-il) zircônio obtenível de Sigma-Aldrich:



Agentes de transporte

[0089] Os agentes de transporte empregados incluem dietil-zinco, di(isobutil)zinco, di(n-hexil)zinco, trietil alumínio, tri-octil alumínio, trietil gálio, isobutil alumínio bis(dimetil(terciobutil)siloxano), isobutil alumínio bis(di(trimetil-silil)amida), n-octil alumínio di(piridina-2-metóxido), bis(n-octadecil)isobutil alumínio, isobutil alumínio bis(di(n-pentil)amida), n-octil alumínio bis(2,6-

diterciobutil-fenóxido), n-octil alumínio di(etil(1-naftil)amida), etil alumínio bis(terciobutil-dimetil-silóxido), etil alumínio di(bis(trimetil-silil)amida), etil alumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-aza-ciclo-heptanamida), n-octil alumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-aza-ciclo-heptanamida), n-octil alumínio bis(dimetil(terciobutil)silóxido), etil zinco (2,6-difenil-fenóxido), e terciobutoxi de etil zinco.

[0090] Preferivelmente, o processo anterior assume a forma de um processo contínuo em solução para formar copolímeros em bloco, especialmente copolímeros em multiblocos, preferivelmente copolímeros em multiblocos lineares de dois ou mais monômeros, mais especialmente propileno e olefina de C_2 ou C_{4-20} ou ciclo-olefina, e muitíssimo especialmente propileno e α -olefina de C_{4-20} , usando catalisadores múltiplos que sejam incapazes de interconversão. Isto é, os catalisadores são quimicamente distintos. Em condições de polimerização contínua em solução, o processo é idealmente apropriado para polimerização de misturas de monômeros em elevadas conversões de monômero. Nestas condições de polimerização, transporte do agente de transporte de cadeia para o catalisador torna-se vantajoso comparado ao crescimento de cadeia, e copolímeros em multiblocos, especialmente copolímeros em multiblocos lineares se formam com elevada eficiência.

[0091] Os interpolímeros inventivos podem ser diferenciados de copolímeros aleatórios convencionais, misturas físicas de polímeros, e copolímeros em bloco preparados via adição seqüencial de monômero, catalisadores sujeitos a modificações constantes, técnicas de polimerização viva catiônica ou aniônica. Em particular, comparado a um

copolímero aleatório dos mesmos monômeros e ao conteúdo de monômero em módulo ou cristalinidade equivalente, os interpolímeros inventivos têm melhor (maior) resistência térmica medida por ponto de fusão, maior temperatura de penetração TMA, maior limite de resistência à tração em alta temperatura, e/ou maior módulo de armazenamento de torção em alta temperatura determinado por análise dinâmico-mecânica. Comparados com um copolímero aleatório compreendendo os mesmos monômeros e conteúdo de monômero, os interpolímeros inventivos têm um ajuste de compressão menor, particularmente em temperaturas elevadas, relaxação do esforço menor, resistência à fluência maior, resistência ao rasgamento maior, resistência ao bloqueio maior, arranjo mais rápido devido à temperatura de cristalização (solidificação) maior, recuperação maior (particularmente em temperaturas elevadas), melhor resistência à abrasão, força de retração maior, e melhor aceitação de óleo e carga.

[0092] Os interpolímeros inventivos também exibem relação de distribuição de ramificação e cristalização únicas. Isto é, os interpolímeros inventivos têm uma diferença relativamente grande entre a temperatura de pico máxima medida usando CRYSTAF e DSC como uma função de calor de fusão, especialmente quando comparada a copolímeros aleatórios compreendendo os mesmos monômeros e nível de monômero ou misturas físicas de polímeros, tal como uma mistura de um polímero de alta densidade e um copolímero de densidade menor, em densidade global equivalente. Acredita-se que esta característica única dos interpolímeros inventivos se deve à distribuição única do comonômero em blocos dentro da cadeia principal de polímero. Em particular, os

interpolímeros inventivos podem compreender blocos alternados de conteúdo de comonômero diferente (incluindo blocos de homopolímeros). Os interpolímeros inventivos também podem compreender uma distribuição em número e/ou tamanho de bloco de blocos de polímero de conteúdo de comonômero ou densidade diferente, que é um tipo de distribuição Schultz-Flory. Além disso, os interpolímeros inventivos também têm um ponto de fusão de pico único e perfil de temperatura de cristalização único que é substancialmente independente de densidade de polímero, módulo, e morfologia. Numa incorporação preferida, a ordem micro-cristalina dos polímeros demonstra lamelas e esferulitas características que são distinguíveis de copolímeros em bloco ou aleatórios, mesmo em valores de PDI que sejam menores que 1,7, ou mesmo menores que 1,5, decrescendo até menos que 1,3.

[0093] Além disso, os interpolímeros inventivos podem ser preparados usando técnicas para influenciar o grau ou nível de bloqueamento. Isto é, a quantidade de comonômero e o comprimento de cada bloco ou segmento de polímero podem ser alterados controlando a razão e tipo de catalisadores e agente de transporte assim como a temperatura da polimerização, e outras variáveis de polimerização. Um benefício surpreendente deste fenômeno é a descoberta que quando o grau de bloqueamento aumenta, as propriedades ópticas, a resistência ao rasgamento, e as propriedades de recuperação em alta temperatura melhoram. Em particular, a névoa diminui enquanto que a claridade, a resistência ao rasgamento, e as propriedades de recuperação em alta temperatura aumentam quando o número médio de blocos aumenta no polímero. Selecionando agentes de transferência e

combinações de catalisadores tendo a capacidade desejada de transferir de cadeia (altas taxas de transferência com baixos níveis de terminação de cadeia) eliminam-se, efetivamente, outras formas de terminação de polímero. Portanto, observa-se pequena, talvez nenhuma eliminação de β -hidreto na polimerização de misturas de comonômeros de propileno/ α -olefina de acordo com incorporações da invenção, e os blocos cristalinos resultantes são muito, ou de modo substancial, completamente lineares, possuindo ouça ou nenhuma ramificação de cadeia longa.

[0094] Polímeros com extremidades de cadeia muito cristalinas podem ser seletivamente preparados de acordo com incorporações da invenção. Em aplicações de elastômeros, reduzindo a quantidade relativa de polímero que termina com um bloco amorfo reduz o efeito de diluição intermolecular em regiões cristalinas. Este resultado pode ser obtido escolhendo agentes de transferência de cadeia e catalisadores tendo uma resposta apropriada ao hidrogênio ou a outros agentes de terminação de cadeia. Especificamente, se o catalisador que produz polímero muito cristalino for mais suscetível à terminação de cadeia (por exemplo, usando hidrogênio) que o catalisador responsável por produzir o segmento de polímero menos cristalino (por exemplo, através de maior incorporação de comonômero, maior régio-erro, ou maior formação de polímero atático), então os segmentos de polímero muito cristalinos povoarão, preferencialmente, as porções terminais do polímero. Não somente os grupos terminais resultantes serão cristalinos, mas em resposta à terminação, o sítio de catalisador formador de polímero muito cristalino novamente estará disponível para a reiniciar a

formação de polímero. O polímero inicialmente formado é, portanto, um outro segmento de polímero muito cristalino. Conseqüentemente, ambas as extremidades do copolímero em multiblocos resultante são, preferencialmente, muito cristalinas.

[0095] Os interpolímeros de propileno/ α -olefina usados nas incorporações da invenção são, preferivelmente, interpolímeros de propileno com pelo menos uma α -olefina de C_2 ou de C_4 - C_{20} . São especialmente preferidos os copolímeros de propileno com uma α -olefina de C_2 ou de C_4 - C_{20} . Os interpolímeros ainda podem compreender diolefinas de C_4 - C_{18} e/ou alquênil-benzenos. Comonômeros insaturados apropriados úteis para polimerizar com propileno incluem, por exemplo, monômeros etilenicamente insaturados, dienos conjugados e não conjugados, polienos, alquênil-benzenos, etc. Exemplos de tais comonômeros incluem α -olefinas de C_2 ou de C_4 - 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. São especialmente preferidos 1-butenos e 1-octeno. Outros monômeros apropriados incluem estireno, estirenos substituídos por halogênio ou alquila, vinil-benzociclobutano, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, e naftênicos (por exemplo, ciclopenteno, ciclo-hexeno e ciclo-octeno).

[0096] Embora os interpolímeros de propileno/ α -olefina sejam polímeros preferidos, também podem ser usados outros polímeros de propileno/olefina. "Olefinas" tal como usado aqui, referem-se a uma família de compostos baseados em hidrocarbonetos insaturados com pelo menos uma dupla ligação carbono-carbono. Dependendo da seleção de catalisadores, qualquer olefina pode ser usada em incorporações da invenção.

Preferivelmente, as olefinas apropriadas são compostos alifáticos ou aromáticos de C_2 ou de C_4 - C_{20} contendo insaturação vinílica, assim como compostos cíclicos, tais como, ciclobuteno, ciclopenteno, di-ciclopentadieno, e norborneno, incluindo mas não se limitando a norborneno substituído nas posições 5 e 6 com grupos hidrocarbila ou ciclo-hidrocarbila de C_{1-20} . Incluem-se, também, misturas de tais olefinas assim como misturas de tais olefinas com compostos diolefínicos de C_4 - C_{40} .

[0097] Exemplos de monômeros olefínico incluem, mas não se limitam 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-penteno, 4,6-dimetil-1-hepteno, 4-vinil-ciclo-hexeno, vinil-ciclo-hexeno, norbornadieno, etilideno norborneno, ciclopenteno, ciclo-hexeno, di-ciclopentadieno, ciclo-octeno, dienos de C_{4-40} , incluindo, mas não se limitando a 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, outras α -olefinas de C_{4-40} , e similares. Embora qualquer hidrocarboneto contendo um grupo vinila possa, potencialmente, ser usado em incorporações da invenção, questões práticas, tais como, disponibilidade de monômero, custo, e capacidade para remover, convenientemente, do polímero resultante, monômero que não reagiu, podem se tornar mais problemáticas quando o peso molecular do monômero torna-se muito elevado.

[0098] Os processos de polimerização aqui descritos são bem apropriados para a produção de polímeros olefínicos compreendendo monômeros aromáticos de monovinilideno

incluindo estireno, o-metil-estireno, p-metil-estireno, terciobutil-estireno, e similares. Em particular, interpolímeros compreendendo propileno e estireno, podem ser preparados seguindo os ensinamentos aqui mostrados. Opcionalmente, podem ser preparados copolímeros compreendendo etileno, estireno e uma alfa-olefina de C_{4-20} , compreendendo, opcionalmente, um dieno de C_{4-20} , tendo propriedades melhoradas.

[0099] Monômeros de dienos não conjugados apropriados podem ser um dieno de hidrocarboneto de cadeia normal, de cadeia ramificada ou cíclico tendo de 6 a 15 átomos de carbono. Exemplos de dienos não conjugados incluem, mas não se limitam a dienos acíclicos de cadeia normal, tais como 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, dienos acíclicos de cadeia ramificada, tais como 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno e misturas isoméricas de di-hidromiriceno e di-hidro-ocineno, dienos alicíclicos de um só anel, tais como 1,3-ciclopentadieno, 1,4-ciclo-hexadieno, 1,5-ciclo-octadieno e 1,5-ciclododecadieno, e dienos alicíclicos de multi-anéis fundidos ou ligados por ponte, tais como tetraidroindeno, metil tetraidroindeno, di-ciclopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; norbornenos de alquenila, alquilideno, ciclo-alquenila e ciclo-alquilideno, tais como 5-metileno-2-norborneno (MNB), 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclo-hexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, e norbornadieno. Dos dienos tipicamente usados para preparar EPDMs, os dienos particularmente preferidos são 1,4-hexadieno (HD), 5-etilideno-2-norborneno (ENB), 5-vinilideno-2-

norborneno (VNB), 5-metileno-2-norborneno (MNB), e di-ciclopentadieno (DCPD). Os dienos especialmente preferidos são 5-etilideno-2-norborneno (ENB) e 1,4-hexadieno (HD).

[0100] Uma classe de polímeros desejáveis que se pode preparar de acordo com incorporações da invenção são interpolímeros elastoméricos de propileno, uma α -olefina de C_2 ou de C_4 - C_{20} , especialmente etileno, e opcionalmente um ou mais monômeros de dienos. As α -olefinas preferidas para uso nesta incorporação da presente invenção são designados pela fórmula $CH_2=CHR^*$, onde R é um grupo alquila linear ou ramificado de 1 a 12 átomos de carbono. Exemplos de α -olefinas apropriadas incluem, mas não se limitam a propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno. Uma α -olefina particularmente preferida é propileno. Polímeros baseados em propileno são geralmente referidos na técnica como polímeros EP ou EPDM. Os dienos apropriados para uso na preparação de tais polímeros, especialmente polímeros do tipo EPDM em multiblocos incluem dienos cíclicos ou policíclicos, de cadeia normal ou ramificada, conjugados ou não conjugados contendo de 4 a 20 átomos de carbono. Os dienos preferidos incluem 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, di-ciclopentadieno, ciclo-hexadieno, e 5-butilideno-2-norborneno. Um dieno particularmente preferido é 5-etilideno-2-norborneno.

[0101] Como os polímeros contendo dieno contêm blocos ou segmentos alternados contendo maiores ou menores quantidades do dieno (incluindo nenhuma quantidade) e da α -olefina (incluindo nenhuma quantidade), a quantidade total de dieno e α -olefina pode ser reduzida sem perda de propriedades

poliméricas subseqüentes. Isto é, como, preferencialmente, os monômeros de dieno e de α -olefina se incorporam num tipo de bloco do polímero ao invés de uniformemente ou aleatoriamente por todo o polímero, eles são mais eficientemente utilizados e, subseqüentemente, a densidade de reticulação pode ser controlada melhor. Tais elastômeros reticuláveis e os produtos curados têm propriedades vantajosas, incluindo maior limite de resistência à tração e melhor recuperação elástica.

[0102] Em algumas incorporações, os interpolímeros inventivos preparados com dois catalisadores incorporando quantidades diferentes de comonômero têm uma razão ponderal de blocos assim formados de 95:5 a 5:95. Desejavelmente, os polímeros elastoméricos têm um conteúdo de propileno de 20 a 90 por cento, um conteúdo de dieno de 0,1 a 10 por cento, e um conteúdo de α -olefina de 10 a 80 por cento, baseados no peso total do polímero. Ainda preferivelmente, os polímeros elastoméricos em multiblocos têm um conteúdo de propileno de 60 a 90 por cento, um conteúdo de dieno de 0,1 a 10 por cento, e um conteúdo de α -olefina de 10 a 90 por cento, baseados no peso total do polímero. Os polímeros preferidos são polímeros de alto peso molecular, tendo um peso molecular médio ponderal (M_w) de 10.000 a cerca de 2.500.000, preferivelmente de 20.000 a 500.000, mais preferivelmente de 20.000 a 350.000, e uma polidispersividade menor que 3,5, mais preferivelmente menor que 3,0, e uma viscosidade Mooney [ML (1+4) 125°C] de 1 a 250. Mais preferivelmente, tais polímeros têm um conteúdo de propileno de 65 a 75 por cento, um conteúdo de dieno de 0 a 6 por cento, e um conteúdo de α -olefina de 20 a 35 por cento.

[0103] Os interpolímeros de propileno/ α -olefina podem ser

funcionalizados incorporando pelo menos um grupo funcional em sua estrutura polimérica. Grupos funcionais exemplares podem incluir, por exemplo, ácidos carboxílicos mono e difuncionais etilenicamente insaturados, sais dos mesmos e ésteres dos mesmos. Tais grupos funcionais podem ser enxertados num interpolímero de propileno/ α -olefina, ou podem ser copolimerizados com propileno e um comonômero adicional opcional para formar um interpolímero de propileno, comonômero funcional e opcionalmente outros comonômeros. Descrevem-se meios para enxertar grupos funcionais em polietileno nas patentes U.S. nºs 4.762.890, 4.927.888, e 4.950.541, que aqui se incorporam, em sua totalidade, por referência. Um grupo funcional particularmente útil é o anidrido maleico.

[0104] A quantidade do grupo funcional presente no interpolímero funcional pode variar. Tipicamente, o grupo funcional pode estar presente num interpolímero funcionalizado de tipo copolímero numa quantidade de pelo menos cerca de 1,0 por cento em peso, preferivelmente de pelo menos cerca de 5 por cento em peso, e mais preferivelmente de pelo menos cerca de 7 por cento em peso. Tipicamente, o grupo funcional estará presente num interpolímero funcionalizado de tipo copolímero numa quantidade menor que cerca de 40 por cento em peso, preferivelmente menor que cerca de 30 por cento em peso, e mais preferivelmente menor que cerca de 25 por cento em peso.

Fibras e artigos de manufatura

[0105] O uso preferido das fibras inventivas, é na formação de panos, especialmente panos não tecidos. Os panos formados a partir das fibras mostraram possuir excelentes

propriedades elásticas tornando-os apropriados para muitas aplicações em roupas. Eles também têm bom caimento.

[0106] Algumas das propriedades desejáveis de fibras e panos podem ser expressas em termo de módulo de tração e deformação permanente. Para panos termossoldados de acordo com a invenção, as propriedades que se obtém são a seguintes:

[0107] Módulo de tração (g) (ASTM-1682) (100% de extensão, 6 ciclos, direção de máquina (MD)): preferivelmente menor que 900, mais preferivelmente menor que 800, muitíssimo preferivelmente de 100 a 400; e/ou

[0108] Módulo de tração (g) (50% de extensão, 6 ciclos, MD): preferivelmente menor que 700, mais preferivelmente menor que 600, muitíssimo preferivelmente de 100 a 300; e/ou

[0109] Módulo de tração (g) (100% de extensão, 6 ciclos, direção transversal (TD)): preferivelmente menor que 600, mais preferivelmente menor que 500, muitíssimo preferivelmente de 50 a 300; e/ou

[0110] Módulo de tração (g) (50% de extensão, 6 ciclos, TD): preferivelmente menor que 370, mais preferivelmente de 40 a 200; e/ou

[0111] Deformação permanente (%) (obtida através do uso de uma modificação de ASTM D-1682 na qual o estiramento é em ciclos ao invés de contínuo através de falha de pano) (50% de extensão, 6 ciclos, MD): preferivelmente menor que 30, mais preferivelmente na faixa de cerca de 5 a cerca de 25%, muitíssimo preferivelmente menor que 10-20; e/ou

[0112] Deformação permanente (%) (50% de extensão, 6 ciclos, TD): preferivelmente menor que 35%, mais preferivelmente na faixa de cerca de 5 a cerca de 25%; e/ou

[0113] Deformação permanente (%) (100% de extensão, 6

ciclos, MD): preferivelmente menor que 40%, mais preferivelmente na faixa de cerca de 5 a cerca de 35%, muitíssimo preferivelmente de 8-20%; e/ou

[0114] Deformação permanente (%) (100% de extensão, 6 ciclos, TD): preferivelmente menor que 40%, mais preferivelmente na faixa de cerca de 5 a cerca de 35%, muitíssimo preferivelmente de 5-25%; e/ou

[0115] Temperatura de ligação (°C) menor que 110, mais preferivelmente no intervalo de cerca de 35 a cerca de 105, muitíssimo preferivelmente de 40-80. Estas propriedades são preferidas e têm utilidade para todos os panos da invenção, e são demonstradas, por exemplo, por um pano produzido a partir de fibras de acordo com a invenção e tendo um peso-base de cerca de 70 a cerca de 80 g/m², preferivelmente de cerca de 70 g/m² e formado de fibras tendo diâmetro de cerca de 25-28 µm.

[0116] Para pano expandido sob fusão, de acordo com a invenção, as propriedades preferidas são as seguintes:

[0117] Deformação permanente (%) (50% de extensão, 6 ciclos, MD): preferivelmente menor que 25, mais preferivelmente na faixa de cerca de 10 a cerca de 20, muitíssimo preferivelmente de 15-18; e/ou

[0118] Deformação permanente (%) (50% de extensão, 6 ciclos, TD): preferivelmente menor que 25, mais preferivelmente na faixa de cerca de 10 a cerca de 20, muitíssimo preferivelmente de 15-18; e/ou

[0119] Módulo de tração (g) (50% de extensão, 6 ciclos, MD): preferivelmente não mais que cerca de 300, mais preferivelmente na faixa de cerca de 200 a cerca de 300; e/ou

[0120] Módulo de tração (g) (50% de extensão, 6 ciclos,

TD): preferivelmente menor que cerca de 300, mais preferivelmente na faixa de cerca de 50 a cerca de 150; e/ou

[0121] Qualidade tátil total (g): preferivelmente menor que 75, mais preferivelmente menor que cerca de 70, muitíssimo preferivelmente na faixa de cerca de 10 a cerca de 20.

[0122] Estas propriedades são preferidas e têm utilidade para todos os panos da invenção, e são demonstradas, por exemplo, por pano expandido sob fusão com peso-base nominal de cerca de 70 g/m², de acordo com a invenção, confeccionado com fibras de acordo com a invenção de 8-10 µm de diâmetro.

[0123] Várias fibras de filamentos homogêneos produzidas a partir do copolímero da presente invenção, incluindo fibras curtas, fibras termossoldadas ou fibras expandidas sob fusão (usando, por exemplo, sistemas tais como os divulgados em USP 4.340.563, 4.663.220, 4.668.566 ou 4.322.027), e fibras fiadas em gel (por exemplo, o sistema divulgado em USP 4.413.110). Fibras curtas podem ser termossoldadas, diretamente, no diâmetro de fibra final sem estiramento adicional, ou elas podem ser termossoldadas num diâmetro maior e subseqüentemente estiradas a quente ou a frio até o diâmetro desejado usando técnicas de estiramento de fibras convencionais.

[0124] Fibras de dois componentes também podem ser produzidas a partir dos copolímeros desta invenção. Tais fibras de dois componentes têm o copolímero da presente invenção em pelo menos uma porção da fibra. Por exemplo, numa fibra de dois componentes do tipo invólucro/núcleo (isto é uma fibra na qual o invólucro envolve concentricamente o núcleo), a poliolefina pode ser ou o invólucro ou o núcleo.

Tipicamente e preferivelmente, o copolímero é o componente-invólucro da fibra de dois componentes, mas se ela for o componente-núcleo, então o componente-invólucro deverá ser tal que não impeça a reticulação do núcleo, isto é, o componente-invólucro é translúcido ou transparente à radiação UV tal que passe radiação UV suficiente através dele para reticular substancialmente o polímero-núcleo. Também podem ser usados copolímeros diferentes, independentemente como invólucro e como núcleo na mesma fibra, preferivelmente onde ambos os componentes sejam elásticos e especialmente onde o componente-invólucro tenha uma ponto de fusão menor que o do componente-núcleo. Outros tipos de fibra de dois componentes também estão dentro da abrangência, e incluem estruturas tais como fibras conjugadas lado-a-lado (por exemplo, fibras possuindo regiões separadas de polímeros, nas quais a poliolefina da presente invenção compreende pelo menos uma porção da superfície da fibra).

[0125] Não se limita a forma da fibra. Por exemplo, a fibra típica tem uma seção transversal em forma circular, mas algumas vezes as fibras têm formas diferentes, tal como forma trilobada, ou uma forma achatada (isto é, como "fita"). A fibra aqui divulgada não se limita pela forma da fibra.

[0126] O diâmetro de fibra pode ser medido e informado de várias formas. Geralmente, mede-se o diâmetro de fibra em denier por filamento. Denier é um termo têxtil definido como gramas de fibra por 9000 metros de comprimento daquela fibra. De um modo geral, monofilamento refere-se a uma fiada extrudada tendo um denier por filamento maior que 15, usualmente maior que 30. Denier de fibra fina refere-se a uma fibra tendo um denier de cerca de 15 ou menor. Microdenier

(também conhecido como microfibra) refere-se, geralmente, a uma fibra tendo um diâmetro não maior que cerca de 100 micrometros. Para as fibras desta invenção, o diâmetro pode variar amplamente, com pequeno impacto em relação à elasticidade da fibra. Entretanto, o denier de fibra pode ser ajustado para cair bem com as capacidades do artigo acabado e como tal, serão, preferivelmente: de cerca de 0,5 a cerca de 30 denier/filamento para fibras expandidas sob fusão; de cerca de 1 a cerca de 30 denier/filamento para fibras termossoldadas; 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 maior ou igual a 55 e muitíssimo preferivelmente maior ou igual a 65. Estas preferências se devem ao fato de que roupas duráveis empregam, tipicamente, fibras com denier maior que cerca de 40.

[0127] O copolímero elástico também pode ser moldado ou fabricado em películas, revestimentos, folhas, tiras, fitas, faixas elásticas e similares. Películas, revestimentos ou folhas elásticas da presente invenção podem ser fabricadas por qualquer método conhecido na técnica, incluindo processos de bolha expandida (por exemplo, bolha simples assim como técnicas de orientação biaxial, tais como bolha aprisionada, bolha dupla e armação para estender pano), extrusão fundida, processos de moldagem por injeção, processos de moldagem por termoformação, e processos de extrusão de folha. Os processos de película de bolha expandida simples estão descritos, por exemplo, em "The Encyclopedia of Chemical Technology", Kirk-Othmer, terceira edição, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1981, vol. 16, páginas 416-417 e vol. 18, páginas 191-192. O

método de extrusão fundida está descrito, por exemplo, em "Modern Plastics Mid-October 1989 Encyclopedia Issue", volume 66, número 11, páginas 256 a 257. Os processos de moldagem por injeção, moldagem por termoformação, revestimento por extrusão, extrusão de perfil, e extrusão de folha estão descritos, por exemplo, em "Plastics Materials and Processes", Seymour S. Schwartz and Sidney H. Goodman, Van Nostrand Reinhold Company, Nova Iorque, 1982, páginas 527-563, páginas 632-647, e páginas 596-602.

[0128] As tiras, fitas e faixas elásticas da presente invenção podem ser preparadas por qualquer método conhecido, incluindo o processo de extrusão direta ou por técnicas de fendimento, corte ou estampagem pós-extrusão. Extrusão de perfil é u exemplo de uma processo de extrusão primário que é particularmente apropriado para preparação de fitas, faixas, tiras e similares.

[0129] A fibra pode ser usada com outras fibras tais como PET, náilon, KEVLARTM, etc., para fabricar panos elásticos. Como vantagem adicional, a resistência ao calor (e à umidade) de determinadas fibras pode permitir que fibras de poliéster/PET possam ser tingidas em condições de tingimento comuns. Outras fibras comumente usadas, especialmente spandex (por exemplo, LYCRATM), somente podem ser usadas em condições de tingimento de PET menos severas para impedir degradação de propriedades.

[0130] Panos confeccionados com as fibras desta invenção incluem panos tecidos, não tecidos e tricotados. Os panos não tecidos podem ser confeccionados por vários métodos, por exemplo, fiado rendado (emaranhado hidrodinamicamente) tal como divulgado em USP 3.485.706 e 4.939.016, fibras curtas

ligadas termicamente cardadas; fibras contínuas termossoldadas numa operação contínua; ou expandindo sob fusão fibras num pano e subsequente calandrando ou ligando termicamente a rede resultante. Estas várias técnicas de manufatura de pano não tecido são bem conhecidas daqueles treinados na técnica e a divulgação não se limita a qualquer método particular. Outras estruturas confeccionadas com tais fibras também se incluem dentro da abrangência da invenção, incluindo, por exemplo, misturas destas novas fibras com outras fibras (por exemplo, poli(tereftalato de etileno) ou algodão).

[0131] Pano não tecidos podem ser de fibras obtidas a partir de fiação em solução ou fiação por flasheamento dos interpolímeros de etileno/ α -olefina inventivos. Fiação em solução inclui fiação úmida e fiação seca. Em ambos os métodos, uma solução viscosa de polímero é bombeada através de um filtro e depois passada através dos orifícios finos de uma fieira. Subseqüentemente, remove-se o solvente, saindo uma fibra.

[0132] Em algumas incorporações, usa-se o processo seguinte para fibras fiadas por flasheamento e folhas formadas a partir de um interpolímero de etileno/ α -olefina inventivo. O sistema básico foi divulgado anteriormente nas patentes U.S. nºs 3.860.369 e 6.117.801, que aqui se incorporam, em sua totalidade, por referência. O processo é executado numa câmara algumas vezes referida como célula de fio, que possui um orifício para remoção de vapor e uma abertura através da qual se remove o material de folha não tecida produzido. A solução de polímero (ou fio líquido) é preparada continuamente ou por batelada em temperatura e

pressão elevadas e provida para a célula de fio via um conduíte. A pressão da solução é maior que a pressão de ponto de turvamento que é a menor pressão na qual o polímero se dissolve completamente no agente de fiação formando uma mistura homogênea monofásica.

[0133] A solução polimérica monofásica passa através de um orifício de descida numa câmara de pressão menor (ou reduzida). Na câmara de pressão menor, a solução separa-se numa dispersão bifásica líquido-líquido. Uma fase da dispersão é uma fase rica em agente de fiação que compreende principalmente o agente de fiação e a outra fase da dispersão é uma fase rica em polímero contendo a maior parte do polímero. Esta dispersão bifásica líquido-líquido é forçada através de uma fieira numa área de pressão muito menor (preferivelmente pressão atmosférica) onde o agente de fiação evapora muito rapidamente (flashes), e o polímero emerge da fieira como um fio (ou plexifilamento). O fio é estirado num túnel e dirigido para imprensar chicana rotatória. A chicana rotatória tem uma forma que transforma o fio numa rede plana, que é de cerca de 5-15 cm de largura, e separa as fibrilas para desfazer a rede. A chicana rotatória ainda confere movimento oscilatório para frente e para trás tendo amplitude suficiente para gerar uma ampla faixa para frente e para trás. A rede é abaixada numa correia de transmissão de arame em movimento situada cerca de 50 cm abaixo da fieira, e o movimento oscilatório para frente e para trás é arranjado para ser geralmente transversal à correia de transmissão para formar uma folha.

[0134] Quando a tela é desviada pela chicana de seu caminho para a correia de transmissão em movimento, ela entra

numa zona de carregamento de coroa entre uma pistola iônica estacionária de pontas múltiplas e placa-alvo rotatória aterrada. A pistola iônica de pontas múltiplas é carregada até um potencial DC por uma fonte de voltagem apropriada. A tela carregada é transportada por uma corrente de vapor de agente de fiação de alta velocidade através de um difusor consistindo de duas partes: uma seção frontal e uma seção traseira. O difusor controla a expansão da tela e a reduz. A seção traseira do difusor pode ser estacionária e separada da placa-alvo, ou ela pode ser integrada com ela. No caso onde a seção traseira e a placa-alvo estão integradas, elas giram juntas. Orifícios de aspiração são perfurados na seção traseira do difusor para assegurar fluxo adequado de gás entre a tela em movimento e a seção traseira do difusor para impedir aderência da rede em movimento à seção traseira do difusor. A correia em movimento é aterrada através de cilindros de modo que a rede carregada seja atraída eletrostaticamente à correia e mantida no seu devido lugar na mesma. Faixas de rede sobrepostas coletadas sobre a correia de transmissão e mantidas assim por forças eletrostáticas são formadas numa folha com uma espessura controlada pela velocidade da correia de transmissão. A folha é comprimida entre a correia e o cilindro de consolidação numa estrutura tendo resistência suficiente para ser manuseada do lado de fora da câmara e depois coletada do lado de fora da câmara num cilindro de bobinar.

[0135] Portanto, algumas incorporações da invenção provêm um material plexifilamentar fiado por flash compreendendo um interpolímero de etileno/ α -olefina inventivo aqui descrito. Preferivelmente, o interpolímero de etileno/ α -olefina tem um

índice de fusão de cerca de 0,1 a cerca de 50 g/10 min ou de cerca de 0,4 a cerca de 10 g/10 min e uma densidade de cerca de 0,85 a cerca de 0,95 g/cm³ ou de cerca de 0,87 a cerca de 0,90 g/cm³. Preferivelmente, a distribuição de peso molecular do interpolímero é maior que cerca de 1 mas menor que cerca de quatro. Além disso, o material plexifilamentar fiado por flash tem uma área de superfície BET maior que cerca de 2 m²/g ou maior que cerca de 8 m²/g. Um material de folha de não tecido fiado por flash pode ser produzido a partir de material plexifilamentar fiado por flash polimérico mole. O material de folha de não tecido fiado por flash mole pode ser termossoldado, ligado por área, ou ligado por ponto. Outras incorporações da invenção provêm material plexifilamentar fiado por flash polimérico mole compreendendo um interpolímero de etileno/ α -olefina (aqui descrito) misturado com polímero de polietileno de alta densidade, sendo que o interpolímero de etileno/ α -olefina tem um índice de fusão entre cerca de 0,4 e cerca de 10 g/10 min, uma densidade entre cerca de 0,87 e cerca de 0,93 g/cm³, e uma distribuição de peso molecular menor que cerca de 4, e sendo de o material plexifilamentar tem uma área de superfície BET maior que cerca de 8 m²/g. A folha de não tecido fiado por flash tem uma opacidade de pelo menos 85%.

[0136] As folhas de não tecido fiado por flash produzidas por um processo semelhante ao processo anterior pode ser usadas para substituir folhas de olefina termossoldadas Tyvek[®] para barreiras de infiltração de ar em aplicações de construção, como embalagens tais como envelopes de expresso aéreo, como embalagem médica, como estandartes, e para roupas protetoras e outros usos.

[0137] Artigos manufaturados que podem ser produzidos usando as fibras e panos desta invenção incluem artigos compostos elásticos (por exemplo, fraldas) que têm porções elásticas. Por exemplo, porções elásticas são tipicamente construídas e porções de faixa de cinta de fralda para impedir que a fralda caia e porções de faixa de perna para impedir vazamento (tal como mostrado em USP 4.381.781 (Sciaraffa), cuja divulgação aqui se incorpora por referência). Frequentemente, as porções elásticas facilitam melhor ajuste de forma e/ou sistemas de fixação para uma boa combinação de conforto e confiabilidade. As fibras e panos inventivos também produzem estruturas que combinam elasticidade com capacidade de ser respirável. Por exemplo, fibras, panos e/ou películas inventivas podem ser incorporadas nas estruturas divulgadas no pedido provisório de patente U.S. 60/083.784, depositado em 1 de maio de 1998. Laminados de não tecidos compreendendo fibras da invenção também podem ser formados e podem ser usados em vários artigos, incluindo produtos de consumo, tais como produtos de consumo duráveis e descartáveis, como roupas, fraldas, aventais hospitalares, aplicações de higiene, panos de estofamento, etc.

[0138] As fibras, películas e panos inventivos também podem ser usados em várias estruturas descritas em USP 2.957.512. Por exemplo, uma camada 50 da estrutura descrita em USP 2.957.512 (isto é, o componente elástico) pode ser substituído pelos panos e fibras inventivas, especialmente onde materiais não elásticos planos, dobrados, em forma de crepe, plissado, etc. são transformados em estruturas elásticas. A fixação das fibras e/ou panos inventivos a não

fibras, panos ou outras estruturas pode ser feita por termossoldagem ou com adesivos. Estruturas elásticas pregueadas ou franzidas podem ser produzidas a partir das fibras e/ou panos inventivos e componentes não elásticos plissando os componentes não elásticos (descritos em USP 2.957.512) antes da fixação, pré-estirando o componente elástico antes da fixação ou encolhendo termicamente o componente elástico após fixação.

[0139] As fibras inventivas também podem ser usadas num processo fiado rendado (emaranhado hidrodinamicamente) para produzir novas estruturas. Por exemplo, USP 4.801.482 divulga uma folha elástica (12) que pode agora se preparada com as novas fibras/películas/panos aqui descritos.

[0140] Filamentos elásticos contínuos aqui descritos também podem ser usados em aplicações de não tecidos ou malha onde se deseja alta elasticidade.

[0141] USP 5.037.416 descreve as vantagens de folha superior de adaptação de forma usando fitas elásticas (vide membro 19 de USP 5.037.416). As fibras inventivas poderiam beneficiar a função de membro 19 de USP 5.037.416, ou poderiam ser usadas em forma de pano para prover a elasticidade desejada.

[0142] Na patente U.S. nº 4.981.747 (Morman), as fibras e/ou panos inventivos aqui divulgados podem ser substituídos por folha elástica 122, que forma um material elástico composto incluindo um material reversivelmente estirado.

[0143] As fibras inventivas também podem ser um componente elástico expandido sob fusão, tal como descrito na referência 6 dos desenhos da patente U.S. nº 4.879.170 (Radwanski) que descreve, de modo geral, material de co-formado elástico e

processos de fabricação.

[0144] Painéis elásticos também podem ser confeccionados a partir das fibras e panos inventivos aqui divulgados, e podem ser usados, por exemplo, como membros 18, 20, 14, e/ou 26 da patente U.S. nº 4.490.464. As fibras e os panos inventivos aqui descritos também podem ser usados como componentes elásticos de painéis laterais compostos (por exemplo, camada 86 de USP'464).

[0145] Os materiais elásticos da presente invenção podem também se tornar permeáveis ou "respiráveis" por qualquer método conhecido na técnica incluindo abertura, fendimento, micro-perfuração, mistura com fibras ou espumas, ou similares e combinações dos mesmos. Exemplos de tais métodos incluem, patente U.S. nº 3.156.242 por Crowe, Jr., patente U.S. nº 3.881.489 por Hartwell, patente U.S. nº 3.989.867 por Sisson e patente U.S. nº 5.085.654 por Buell.

[0146] As fibras de acordo com determinadas incorporações da invenção podem ser fibras cobertas. Fibras cobertas compreendem um núcleo e uma cobertura. Para os propósitos desta invenção, o núcleo compreende uma ou mais fibras elásticas, e a cobertura compreende uma ou mais fibras inelásticas. No momento da construção da fibra coberta e no seu respectivo estado não estirado, a cobertura é mais longa, tipicamente significativamente mais longa que a fibra de núcleo. A cobertura circunda o núcleo de uma maneira convencional, tipicamente numa configuração de invólucro espiral. Fibras descobertas são fibras sem uma cobertura. Para os propósitos desta invenção, uma fibra ou fio trançado, isto é, uma fibra consistindo de dois ou mais filamentos ou fiadas (elásticos e/ou inelásticos) de comprimento

aproximadamente igual em seus respectivos estados não estirados intertorcidos com ou retorcido um com o outro, não é uma fibra coberta. Estes fios podem, entretanto, ser usados tanto como núcleo como cobertura da fibra coberta. Para os propósitos desta invenção, fibras consistindo de um núcleo elástico envolto numa cobertura elástica não são fibras cobertas.

[0147] Reversibilidade completa ou substancial de estiramento de ajuste térmico conferido a uma fibra ou pano confeccionado com a fibra pode ser uma propriedade útil. Por exemplo, se uma fibra coberta puder ser ajustada termicamente antes de tingimento e/ou tecelagem, então os processos de tingimento e/ou tecelagem serão mais eficientes porque a fibra estará menos propensa a estirar durante operações de bobinagem. Isto, por sua vez, pode ser útil em operações de tingimento e tecelagem nas quais a fibra é primeiro enrolada sobre uma bobina. Uma vez completado o tingimento e/ou tecelagem, então a fibra ou pano coberto compreendendo a fibra coberta pode ser relaxado. Esta técnica não apenas reduz a quantidade de fibra necessária para uma operação de tecelagem particular, mas ela também protegerá contra encolhimento subsequente. Tais fibras elásticas de ajuste térmico reversível, e métodos para fabricar as fibras e artigos confeccionados com tais fibras estão divulgados no pedido de patente U.S. serial nº 10/507.230 (publicado como US 200550165193), que aqui se incorpora, em sua totalidade, por referência. Tais métodos também podem ser usados em incorporações da invenção com ou sem modificações para produzir panos, fibras elásticas de ajuste térmico reversível e artigos confeccionados com os mesmos.

[0148] Artigos pré-ativados podem ser confeccionados de acordo com os ensinamentos das patentes U.S. nºs 5.226.992, 4.981.747 (KCC, Morman), e 5.354.597, todas as quais aqui se incorporam, em sua totalidade, por referência.

[0149] Fibras de alta tenacidade podem ser confeccionadas de acordo com os ensinamentos nas patentes U.S. nºs 6.113.656, 5.846.654, e 5.840.234, todas as quais aqui se incorporam, em sua totalidade, por referência.

[0150] Fibras de baixo denier, incluindo fibras de microdenier, podem ser produzidas com os interpolímeros inventivos.

Mistura com outro polímero

[0151] Os interpolímeros de propileno/ α -olefina podem ser misturados com pelo menos um outro polímero para produzir fibras, tais como poliolefinas (por exemplo, polipropileno). Uma poliolefina é um polímero derivado de duas ou mais olefinas (isto é, alcenos). Uma olefina (isto é, alceno) é um hidrocarboneto contendo pelo menos uma dupla ligação carbono-carbono. A olefina pode ser um monoeno (isto é, uma olefina tendo somente uma única dupla ligação carbono-carbono), dieno (isto é, uma olefinas tendo duas duplas ligações carbono-carbono), trieno (isto é, uma olefinas tendo três duplas ligações carbono-carbono), tetraeno (isto é, uma olefinas tendo quatro duplas ligações carbono-carbono), e outros polienos. A olefina ou alceno, tal como monoeno, dieno, trieno, tetraeno e outros polienos, pode 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 incorporações, a olefina tem 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 incorporações, a olefina é um monoeno, cíclico ou acíclico, linear ou ramificado tendo de 2 a cerca de 20 átomos de carbono. Em outras incorporações, o alceno é um dieno tais como butadieno e 1,5-hexadieno. Em incorporações adicionais, pelo menos um dos átomos de hidrogênio do alceno é substituído com alquila ou arila. Em incorporações particulares, o alceno é etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 4-metil-1-penteno, norborneno, butadieno, 1,5-hexadieno, estireno ou uma combinação dos mesmos.

[0152] A quantidade de poliolefinas na mistura polimérica pode ser de cerca de 0,5 a 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.

[0153] Qualquer poliolefina conhecida de uma pessoa de treino habitual na técnica pode ser usada para preparar a mistura polimérica aqui divulgada. As poliolefinas podem ser homopolímeros olefínicos, copolímeros olefínicos, terpolímeros olefínicos, quaterpolímeros olefínicos e similares, e combinações dos mesmos.

[0154] Em algumas incorporações, uma das pelo menos duas

poliolefinas é um homopolímero olefínico. O homopolímero olefínico pode derivar de uma olefina. Pode ser usado qualquer homopolímero olefínico conhecido de uma pessoa de treino habitual na técnica. Exemplos não limitativos de homopolímeros olefínicos incluem polietileno (por exemplo, polietileno de ultrabaixa, baixa, baixa linear, média, alta e ultra-alta densidade), polipropileno, polibutileno (por exemplo, polibuteno-1), polipenteno-1, poli-hexeno-1, poliocteno-1, polideceno-1, poli-3-metil-buteno-1, poli-4-metil-penteno-1, poliisopreno, polibutadieno, poli-1,5-hexadieno.

[0155] Em incorporações adicionais, o homopolímero olefínico é um polipropileno. Pode ser usado qualquer polipropileno conhecido de uma pessoa de treino habitual na técnica para preparar as misturas poliméricas aqui divulgadas. Exemplos não limitativos de polipropileno incluem polipropileno (LDPP), polipropileno de alta densidade (HDPP), polipropileno de alta resistência à fusão (HMS-PP), polipropileno de alto impacto (HIPPP), polipropileno isotático (iPP), polipropileno sindiotático (sPP) e similares, e combinações dos mesmos.

[0156] A quantidade do polipropileno na mistura polimérica pode ser de cerca de 0,5 a 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.

Reticulação

[0157] As fibras podem ser reticuladas por qualquer meio

conhecido na técnica, incluindo, mas não se limitando a, irradiação de feixe de elétrons, irradiação beta, irradiação gama, irradiação de coroa, silanos, peróxidos, compostos de alila e radiação UV, com ou sem catalisador reticulador. O pedido de patente U.S. nº 10/086.057 (publicado como US2002/0132923 A1) e a patente U.S. nº 6.803.014 divulgam métodos de irradiação de feixe de elétrons que podem ser usados em incorporações da invenção.

[0158] A irradiação pode ser executada pelo uso de alta energia, elétrons ionizantes, raios ultravioleta, raios-X, raios gama, partículas beta e similares e combinações dos mesmos. Preferivelmente, empregam-se elétrons em dosagens de até 70 mega-rads. A fonte de irradiação pode ser qualquer gerador de feixe de elétrons numa faixa de cerca de 150 quilovolts a cerca de 6 megavolts com uma potência de saída capaz de fornecer a dosagem desejada. A voltagem pode ser ajustada para níveis apropriados que podem ser de, por exemplo, 100.000, 300.000, 1.000.000 ou 2.000.000 ou 3.000.000 ou 6.000.000 ou maiores ou menores. São conhecidos na técnica muitos outros aparelhos para irradiar materiais poliméricos. Usualmente executa-se a irradiação numa dosagem entre cerca de 3 mega-rads a cerca de 35 mega-rads, preferivelmente entre cerca de 8 e cerca de 20 mega-rads. Adicionalmente, a irradiação pode ser executada convenientemente em temperatura ambiente, embora possam ser empregadas temperaturas maiores ou menores, por exemplo de 0°C a cerca de 60°C. Preferivelmente, executa-se a irradiação após conformação ou fabricação do artigo. Também, numa incorporação preferida, o interpolímero de propileno que foi incorporado com um aditivo pró-rad é irradiado com radiação

de feixe de elétrons em cerca de 8 a cerca de 20 mega-rads.

[0159] A reticulação pode ser estimulada com um catalisador reticulador, e pode ser usado qualquer catalisador que proverá esta função. Os catalisadores apropriados incluem, geralmente, bases orgânicas, ácidos carboxílicos, e compostos organometálicos titanatos orgânicos e complexos e carboxilatos de chumbo, cobalto, ferro, níquel, zinco e estanho. Dilaurato de dibutil estanho, maleato de dioctil estanho, diacetato de dibutil estanho, dioctato de dibutil estanho, acetato estanoso, octoato estanoso, naftenato de chumbo, caprilato de zinco, naftenato de cobalto e similares. Carboxilato de estanho, especialmente dilaurato de dibutil estanho e maleato de dioctil estanho são particularmente eficazes para esta invenção. O catalisador (ou mistura de catalisadores) está presente numa quantidade catalítica, tipicamente entre cerca de 0,015 e cerca de 0,035 phr.

[0160] Os aditivos pró-rad representativos incluem, mas não se limitam a, azo compostos, 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 dipropargil monoalila, peróxido de dicumila, peróxido de di-terciobutila, perbenzoato de terciobutila, peróxido de benzoila, hidroperóxido de cumeno, peroctoato de terciobutila, peróxido de metil etil cetona, 2,5-dimetil-2,5-di(terciobutil peroxi)hexano, peróxido de laurila, peracetato de terciobutila, nitrito de azo-bis-isobutila e similares e combinações dos mesmos. Os aditivos

pró-rad preferidos para uso na presente invenção são compostos que têm parcelas polifuncionais (isto é, pelo menos duas) tais como C=C, C=N ou C=O.

[0161] Pode ser introduzido pelo menos um aditivo pró-rad ao interpolímero de propileno por qualquer método conhecido na técnica. Entretanto, preferivelmente os aditivos pró-rad são introduzidos via um concentrado de mistura-padrão compreendendo a mesma resina-base ou uma diferente do interpolímero de propileno. Preferivelmente, a concentração de aditivo pró-rad para a mistura-padrão é relativamente elevada, por exemplo, cerca de 25 por cento em peso (baseada no peso total do concentrado).

[0162] Introduz-se o pelo menos um aditivo pró-rad no polímero de propileno em qualquer quantidade eficaz. Preferivelmente, a quantidade de introdução de aditivo pró-rad é de cerca de 0,001 a cerca de 5 por cento em peso, mais preferivelmente de cerca de 0,005 a cerca de 2,5 por cento em peso e muitíssimo preferivelmente de cerca de 0,015 a cerca de 1 por cento em peso (baseada no peso total do interpolímero de propileno).

[0163] Além da irradiação de feixe de elétrons, a reticulação também pode ser efetuada por irradiação de UV. A patente U.S. nº 6.709.742 divulga um método de reticulação por irradiação de UV que pode ser usado em incorporações da invenção. O método compreende misturar um foto-iniciador, com ou sem um foto-reticulador, com um polímero antes, durante ou após a fibra se formar e depois expor a fibra com o foto-iniciador à irradiação UV suficiente para reticulador ao nível desejado. Os foto-iniciadores usados na prática da invenção são cetonas aromáticas, por exemplo, benzofenonas ou

mono-acetais de 1,2-dicetonas. A foto-reação principal dos mono-acetais é a clivagem homolítica da ligação α para dar radicais acila ou di-alcoxi-alquila. Este tipo de clivagem α é conhecido como uma reação de Norrish de tipo I que está mais completamente descrita em W. Horspool e D. Armesto, "Organic Photochemistry: A Comprehensive Treatment", Ellis Horwood Limited, Chichester, Inglaterra, 1992; J. Kopecky, "Organic Photochemistry: A Visual Approach", VCH Publishers, Inc., Nova Iorque, 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.

[0164] Descreve-se a síntese de mono-acetais de 1,2-dicetonas aromáticas, $\text{Ar-CO-C(OR)}_2\text{-Ar}'$, em USP 4.190.602 e em Ger. Offen. Nº 2.337.813. O composto preferido desta classe é 2,2-dimetoxi-2-fenil-acetofenona, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-C(OCH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_5$, que é obtenível comercialmente, de Ciba-Geigy como IRGACURE 651. São exemplos de outras cetonas aromáticas úteis na prática desta invenção, como foto-iniciadores, IRGACURE 184, 369, 819, 907 e 2959, todos obteníveis de Ciba-Geigy.

[0165] Numa incorporação da invenção, usa-se o foto-iniciador em combinação com um foto-reticulador. Pode ser usado nesta invenção qualquer foto-reticulador que, em resposta à geração de radicais livres, ligará duas ou mais cadeias principais de poliolefinas umas às outras através da formação de ligações covalentes com as cadeias principais. Preferivelmente, estes foto-reticuladores são polifuncionais, isto é, eles compreendem dois ou mais sítios que em resposta à ativação formarão uma ligação covalente com um sítio da cadeia principal do copolímero. Os foto-reticuladores representativos incluem, mas não se limitam a compostos

polifuncionais de vinila ou alila 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 dipropargil monoalila e similares. Os foto-reticuladores preferidos para uso na presente invenção são compostos que têm parcelas polifuncionais (isto é, pelo menos duas). Os foto-reticuladores particularmente preferidos são cianurato de trialila (TAC) e isocianurato de trialila (TAIC).

[0166] Na prática desta invenção, determinados compostos agem tanto como um foto-iniciador quanto como um foto-reticulador. Estes compostos se caracterizam pela capacidade de gerar duas ou mais espécies reativas (por exemplo, radicais livres, carbenos, nitrenos, etc.) em resposta a exposição à radiação UV e subsequente ligação covalente com duas cadeias poliméricas. Qualquer composto que execute estas duas funções pode ser usado na prática desta invenção, e compostos representativos incluem as azidas de sulfonila descritas em USP 6.211.302 e 6.284.842.

[0167] Noutra incorporação desta invenção, o copolímero é submetido a uma reticulação secundária, isto é, uma reticulação outra que não é além da foto-reticulação. Nesta incorporação, usa-se o foto-iniciador ou em combinação com um não foto-reticulador, por exemplo, um silano, ou submete-se o copolímero a um procedimento de reticulação secundária, por exemplo, exposição à radiação de feixe de elétrons. Exemplos representativos de reticuladores de silano estão descritos em USP 5.824.718, e a reticulação através de exposição à radiação de feixe de elétrons está descrita em USP 5.525.257

e 5.324.576. O uso de um foto-reticulador nesta incorporação é opcional.

[0168] Pelo menos um foto-aditivo, isto é, foto-iniciador e foto-reticulador opcional podem ser introduzidos no copolímero por qualquer método conhecido na técnica. Entretanto, preferivelmente os foto-aditivos são introduzidos via um concentrado de mistura-padrão compreendendo a mesma resina-base ou uma diferente do copolímero. Preferivelmente, a concentração de foto-aditivo na mistura-padrão é relativamente elevada, por exemplo, cerca de 25 por cento em peso (baseada no peso total do concentrado).

[0169] Introduce-se o pelo menos um foto-aditivo no copolímero em qualquer quantidade eficaz. Preferivelmente, a quantidade de introdução do pelo menos um foto-aditivo é de cerca de 0,001 a cerca de 5, mais preferivelmente de cerca de 0,005 a cerca de 2,5 e muitíssimo preferivelmente de cerca de 0,015 a cerca de 1 por cento em peso (baseada no peso total do copolímero).

[0170] Os foto-iniciadores e os foto-reticuladores opcionais podem ser adicionados durante estágios diferentes do processo de manufatura de fibra ou de película. Se os foto-aditivos puderem suportar a temperatura de extrusão, uma resina poliolefínica poderá ser misturada com aditivos antes de ser alimentada na extrusora, por exemplo, via uma adição de mistura-padrão. Alternativamente, os aditivos podem ser introduzidos na extrusora exatamente antes da fenda de matriz, mas neste caso é importante a mistura eficiente de componentes antes da extrusão. Em outra abordagem, as fibras poliolefínicas podem ser estiradas sem foto-aditivos, e pode ser aplicado um foto-iniciador e/ou foto-reticulador na fibra

extrudada via cilindro de contato, aspersão, imersão numa solução com aditivos, ou usando outros métodos industriais para pós-tratamento. A fibra resultante com foto-aditivos é então curada via radiação eletromagnética num processo contínuo ou por batelada. Os foto-aditivos podem ser misturados com a poliolefina usando equipamento de composição convencional, incluindo extrusoras de uma ou duas hélices.

[0171] A potência da radiação eletromagnética e o tempo de irradiação são escolhidos de modo a permitir reticulação eficiente sem degradação e/ou defeitos dimensionais do polímero. O processo preferido está descrito em EP 0 490 854 B1. Foto-aditivos com estabilidade térmica suficiente são pré-misturados com uma resina poliolefínica, extrudados numa fibra, e irradiados num processo contínuo usando uma fonte de energia ou várias unidades ligadas em série. Há várias vantagens em se usar um processo contínuo comparado com um processo por batelada para curar uma fibra ou folha de um pano entrelaçado que se coleta numa bobina.

[0172] A irradiação pode ser executada pelo uso de radiação UV. Preferivelmente, emprega-se radiação UV até uma intensidade de 100 J/cm^2 . A fonte de irradiação pode ser qualquer gerador de radiação UV operando numa faixa de 50 watts a cerca de 25000 watts com uma potência de saída capaz de fornecer a dosagem desejada. Por exemplo, a potência pode se ajustada em níveis apropriados que podem ser, por exemplo, de 1000 watts ou 4800 watts ou 6000 watts ou menores ou maiores. Muitos outros aparelhos para irradiar com UV materiais poliméricos são conhecidos na técnica. Usualmente, executa-se a irradiação numa dosagem entre cerca de 3 J/cm^2 e cerca de 500 J/cm^2 , preferivelmente entre cerca de 5 J/cm^2 e

cerca de 100 J/cm^2 . Adicionalmente, a irradiação pode ser executada convenientemente na temperatura ambiente, embora possam ser empregadas temperaturas maiores ou menores, por exemplo de 0°C a cerca de 60°C . O processo de foto-reticulação é mais rápido em temperaturas mais elevadas. Preferivelmente, executa-se a irradiação após conformação ou fabricação do artigo. Numa incorporação preferida, o copolímero que foi incorporado com um foto-aditivo é irradiado com radiação UV em cerca de 10 J/cm^2 a cerca de 50 J/cm^2 .

Outros aditivos

[0173] Antioxidantes, por exemplo, IRGAFOS 168, IRGANOX 1010, IRGANOX 3790, e CHIMASSORB 944 produzidos por Ciba-Geigy Corp., podem ser adicionados no polímero de propileno para proteger contra degradação destrutiva durante operação de moldagem ou fabricação e/ou para melhor controlar a extensão do enxerto ou reticulação (isto é, inibir gelificação excessiva). Aditivos em curso, por exemplo, estearato de cálcio, água, polímeros fluorados, etc, também podem ser usados para propósitos tais como a desativação de catalisador residual e/ou melhorar processabilidade. TINUVIN 770 (de Ciba-Geigy) pode ser usado como um estabilizador de luz.

[0174] O copolímero pode conter ou não carga. Se contiver carga, então a quantidade de carga presente não deve ultrapassar uma quantidade que afetaria adversamente a resistência térmica ou a elasticidade numa temperatura elevada. Se presente, a quantidade de carga está entre 0,01 e 80 por cento em peso, baseada no peso total do copolímero (ou se for uma mistura de um copolímero e um ou mais outros

polímeros, então o peso total da mistura). As cargas representativas incluem caulim, argila, hidróxido de magnésio, óxido de zinco, sílica e carbonato de cálcio. Numa incorporação preferida, na qual está presente uma carga, a carga é revestida com um material que impedirá ou retardará qualquer tendência que a carga possa ter de modo a interferir contrariamente com as reações de reticulação. O ácido esteárico é um exemplo de tal revestimento de carga.

[0175] Para reduzir o coeficiente de atrito das fibras, podem ser usadas várias formulações de acabamento de fiação, tais como sabões metálicos dispersos em óleos têxteis (vide, por exemplo, as patentes U.S. nºs 3.039.895 e 6.652.599), tensoativos num óleo-base (vide por exemplo, publicação US 2003/0024052) e poli(siloxanos de alquila) (vide, por exemplo, patente U.S. nº 3.296.063 ou patente U.S. nº 4.999.120). O pedido de patente U.S. nº 10/933.721 (publicado como US20050142360), divulga composições de acabamento de fiação que também podem ser usadas.

[0176] Apresentam-se os exemplos seguintes para ilustrar incorporações da invenção, mas sem pretender limitar a invenção às incorporações específicas mostradas. Salvo se indicado ao contrário, todas as partes e porcentagens estão em peso. Todos os valores numéricos são aproximados. Quando são dados intervalos numéricos, deve-se entender que incorporações fora dos intervalos estabelecidos ainda cairão dentro da abrangência da invenção. Detalhes específicos, descritos em cada um dos exemplos, não devem ser construídos como características necessárias da invenção.

Exemplo 1

[0177] Um copolímero em bloco de propileno/etileno tendo

cerca de 12 por cento em peso de etileno e cerca de 88 por cento em peso de propileno, (composição de segmentos moles), uma taxa de fluxo de massa fundida, MFR, medido por ASTM D 1238, condição 230°C/2,16 kg, de cerca de 25 g/10 minutos, e uma densidade global de cerca de 0,877 g/cm³, e um conteúdo de segmento duro estimado de cerca de 30% e conteúdo de segmento mole de cerca de 70% é termossoldado em fibra de denier fino (menos que cerca de 4 denier/filamento) usando um aparelho de termossoldagem. A temperatura de fiação de matéria fundida é de cerca de 245°C, a produtividade operacional é de 0,5 ghm (grama/min/orifício) e as fibras são estiradas na fusão a partir de um diâmetro de fieira de cerca de 600 microns diminuindo até o diâmetro de fibra de cerca de 2 a menos que 4 denier por filamento. O pano não tecido resultante é então ligado termicamente numa temperatura de cerca de 200-220°C e numa pressão suficiente ligar por pontos as fibras. Medem-se as fibras individuais para propriedades mecânicas, e têm um limite de resistência à tração de cerca de 0,5-1 grama/denier, um alongamento até ruptura de cerca de 150-270%, uma deformação permanente de cerca de 3-12% (histerese de 2 ciclos em deformação de 100%), um módulo de cerca de 5-15 grama/denier, e um ponto de fusão de cerca de 160°C. O pano não tecido resultante tem um peso-base de cerca de 30 g/m² e propriedades físicas de alongamento até ruptura na MD de cerca de 200%, e de alongamento até ruptura na **TD de cerca de 330%, % de ajuste na MD de cerca de 8% e % de ajuste na TD de cerca de 8%.**

Exemplo 2

[0178] Um copolímero em bloco de propileno/etileno tendo cerca de 12 por cento em peso de etileno e cerca de 88 por

cento em peso de propileno, uma taxa de fluxo de massa fundida, MFR, medido por ASTM D 1238, condição 230°C/2,16 kg, de cerca de 9 g/10 minutos, e uma densidade global de cerca de 0,875 g/cm³, e um conteúdo de segmento duro estimado de cerca de 30% e conteúdo de segmento mole de cerca de 70% é termossoldado em fibra de 40 denier (monofilamento) usando um aparelho de termossoldagem. A temperatura de fiação de matéria fundida é de cerca de 245°C, e as fibras são estiradas na fusão a partir de um diâmetro de fieira de cerca de 800 microns diminuindo até o diâmetro correspondente a 40 denier numa velocidade de compensação de 550 m/min. Medem-se as fibras na forma de bobinas para propriedades mecânicas (antes da reticulação), e têm um limite de resistência à tração de cerca de 1-1,5 grama/denier, um alongamento até ruptura de cerca de 450-500%, uma deformação permanente de cerca de 40-60% (deformação de 300% em 5 ciclos, método BISFA), um módulo de cerca de 5-15 grama/denier, e um ponto de fusão de cerca de 160°C.

Exemplo 3

[0179] Um copolímero em bloco de propileno/etileno tendo cerca de 12 por cento em peso de etileno e cerca de 88 por cento em peso de propileno, (composição de segmentos moles), uma taxa de fluxo de massa fundida, MFR, medido por ASTM D 1238, condição 230°C/2,16 kg, de cerca de 50 g/10 minutos, e uma densidade global de cerca de 0,877 g/cm³, e um conteúdo de segmento duro estimado de cerca de 30% e conteúdo de segmento mole de cerca de 70% é termossoldado em fibra de microdenier (menos que cerca de 1,5 denier/filamento) usando um aparelho de termossoldagem. A temperatura de fiação de matéria fundida é de cerca de 245°C, a produtividade

operacional é de 0,5 ghm (grama/min/orifício) e as fibras são estiradas na fusão a partir de um diâmetro de fieira de cerca de 600 microns diminuindo até o diâmetro de fibra de cerca de 1-1,5 denier por filamento. Medem-se as fibras individuais para propriedades mecânicas, e têm um limite de resistência à tração de cerca de 2,5-3 grama/denier, um alongamento até ruptura de cerca de 50-100%, uma deformação permanente de cerca de 35-45% (histerese de 2 ciclos em deformação de 100%), e um ponto de fusão de cerca de 160°C.

[0180] Tal como descrito acima, incorporações da invenção provêm fibras produzidas a partir copolímeros em bloco únicos de propileno e α -olefina. As fibras podem ter uma ou mais das seguintes vantagens: boa resistência à abrasão; baixo coeficiente de atrito, elevada temperatura superior de serviço; elevada força de recuperação/retração; baixa tensão de relaxação (em altas e baixas temperaturas); estiramento brando; elevada elongação na ruptura; resistência química: inerte; resistência a UV. As fibras podem ser fiadas sob fusão, em taxas de fiação relativamente elevadas e temperatura menor. As fibras podem ser reticuladas por feixe de elétrons ou por outros métodos de irradiação. Além disso, as fibras são menos pegajosas, resultando em melhor desempenho de desenrolamento e melhor vida de prateleira, e são substancialmente livres de encordoamento (isto é, enfeixamento de fibra). Como as fibras podem ser fiadas numa taxa de fiação maior, a produtividade operacional de produção de fibras é elevada. Tais fibras têm amplas janelas e formação e amplas janelas de processamento. Outras vantagens e características ficam evidentes para aqueles treinados na técnica.

[0181] Embora a invenção tenha sido descrita com respeito a um número limitado de incorporações, as características específicas de uma incorporação não devem ser atribuídas às outras incorporações da invenção. Nenhuma incorporação isolada é representativa de todos os aspectos da invenção. Em algumas incorporações, as composições ou métodos podem incluir numerosos compostos ou etapas não mencionadas aqui. Em outras incorporações, as composições ou métodos não incluem, ou estão substancialmente livres de quaisquer compostos ou etapas não enumeradas aqui. Existem variações e modificações das incorporações descritas. O método de confecção das resinas é descrito como compreendendo várias ações ou etapas. Estas etapas ou ações podem ser praticadas em qualquer seqüência ou ordem salvo se indicado contrariamente. Finalmente, qualquer número aqui divulgado deve ser construído para significar aproximado, independentemente de se o termo "cerca de" ou "aproximadamente" é usado na descrição do número. As reivindicações anexas têm a intenção de abranger todas as modificações e variações para serem abraçadas pela abrangência da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Fibra obtenível de ou compreendendo um interpolímero em multibloco de propileno/ α -olefina, compreendendo pelo menos 50 por cento molar, de todo o polímero de propileno, caracterizada pelo fato de o interpolímero em multibloco de propileno/ α -olefina compreender pelo menos um bloco duro e pelo menos um bloco mole ligados de uma forma linear, o interpolímero em multiblocos de propileno/ α -olefina tendo uma ou mais das seguintes propriedades:

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

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

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

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

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

sendo que se determina o pico CRYSTAF usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF será de 30°C ; ou

(c) uma recuperação elástica, R_e , porcentual em deformação de 300 por cento e 1 ciclo medido com uma película do interpolímero em multiblocos de propileno/ α -olefina moldada por compressão, e uma densidade, d , em grama/centímetro cúbico, sendo que os valores de R_e e d satisfazem a relação

seguinte quando o interpolímero em multibloco de propileno/ α -olefina está livre de uma fase reticulada:

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

(d) um teor de comonômero na fração TREF que elui entre 40°C e 130°C maior que ou igual à quantidade $(-0,2013)T + 21,07$, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição de pico da ATREF medida em °C.

2. Fibra, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero em multibloco de propileno/ α -olefina ter uma recuperação elástica, R_e , percentual em deformação de 300 por cento e 1 ciclo medido com uma película do interpolímero em multibloco de propileno/ α -olefina moldada por compressão e uma densidade, d, em grama/centímetro cúbico, sendo que a recuperação elástica e a densidade satisfazem a relação seguinte quando o interpolímero em multiblocos de propileno/ α -olefina está livre de uma fase reticulada:

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

3. Fibra, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero em multibloco de propileno/ α -olefina ter pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e densidade, d, em grama/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 tem uma M_w/M_n de 1,7 a 3,5.

4. Fibra, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero em multibloco de propileno/ α -olefina tendo uma M_w/M_n de 1,7 a 3,5 ter um calor de fusão, ΔH , em J/g, e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius definida como a diferença de temperatura entre o pico de DSC mais alto

menos o pico CRYSTAF mais alto, os valores numéricos de ΔT e ΔH satisfazendo as seguintes relações:

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

ou

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

sendo que se determina o pico CRYSTAF usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF será de 30°C .

5. Fibra obtenível de ou compreendendo um interpolímero em multibloco de propileno/ α -olefina, compreendendo pelo menos 50 por cento molar, de todo o polímero de propileno, caracterizada pelo fato de o interpolímero em multibloco de propileno/ α -olefina compreender pelo menos um bloco duro e pelo menos um bloco mole ligado de uma maneira linear, o interpolímero em multiblocos de propileno/ α -olefina tendo um índice de bloco médio de 0,1 até 0,3 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que 1,3.

6. Fibra obtenível de ou compreendendo pelo menos um interpolímero em multibloco de propileno e α -olefina C_2 ou C_4 - C_{20} , caracterizada pelo fato de o citado interpolímero em multiblocos compreender pelo menos 50 por cento molar, de todo o polímero de polipropileno, sendo que o interpolímero em multiblocos compreende pelo menos um bloco duro e pelo menos um bloco mole ligado de uma forma linear, o interpolímero em multiblocos de propileno/ α -olefina tendo uma densidade de $0,860\text{ g/cm}^3$ a $0,895\text{ g/cm}^3$ e um ajuste de compressão a 70°C menor que 70%.

7. Fibra, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, ou 5, caracterizada pelo fato de a α -olefina ser

estireno, etileno, 1-butenos, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, 1-deceno, ou uma combinação dos mesmos.

8. Fibra, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, ou 5, caracterizada pelo fato de ser reticulada.

9. Fibra, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, ou 5, caracterizada pelo fato de o interpolímero em multibloco de propileno/ α -olefina ser misturado com outro polímero.

10. Fibra, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, ou 5, caracterizada pelo fato de ser uma fibra de dois componentes.

11. Fibra, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de a reticulação ser efetuada por irradiação de fótons, irradiação de feixe de elétrons, ou por um agente reticulador.

12. Fibra, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de o polímero reticulado ser pelo menos 20 por cento medido pela porcentagem em peso de géis formados.

13. Fibra, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, ou 6, caracterizada pelo fato de ter coeficiente de atrito menor que 1,2, sendo que o interpolímero não está misturado com qualquer carga.

14. Pano, caracterizado pelo fato de compreender a fibra, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, ou 6.

15. Pano, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de compreender fibras confeccionadas por fiação em solução.

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

17. Pano, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de ser tecido.

18. Pano, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de ter uma recuperação porcentual na direção da máquina (MD) de pelo menos 50 por cento em deformação de 100 por cento.

19. Fio, caracterizado pelo fato de compreender a fibra, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, ou 6.

20. Fio, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de ser coberto.

21. Fio, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de ser coberto por fios de algodão ou por fios de náilon.

22. Método para fabricar uma fibra, compreendendo: fundir um interpolímero em multibloco de propileno/ α -olefina, o citado interpolímero compreendendo pelo menos um bloco duro e pelo menos um bloco mole ligado de uma forma linear, o interpolímero em multiblocos de propileno/ α -olefina compreendendo pelo menos 50 por cento molar, de todo o polímero de propileno; e extrudar o interpolímero em multibloco de propileno/ α -olefina numa fibra, sendo que o interpolímero em multibloco de propileno/ α -olefina é caracterizado pelo fato de compreender uma ou mais das seguintes propriedades:

(a) uma M_w/M_n 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 de d correspondem à relação:

$$T_m > -858,91 - 1825,3(d) + 1112,8(d)^2; \text{ ou}$$

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

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

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

sendo que se determina o pico CRYSTAF usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF será de 30°C ; ou

(c) uma recuperação elástica, R_e , percentual em deformação de 300 por cento, e 1 ciclo medido com uma película do interpolímero em multibloco de propileno/ α -olefina moldada por compressão, e uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de R_e e d satisfazem a relação seguinte quando o interpolímero em multibloco de propileno/ α -olefina está livre de uma fase reticulada:

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

(d) um teor de comonômero na fração TREF, que elui entre 40°C e 130°C maior que ou igual à quantidade $(-0,2013)T + 21,07$, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição de pico ATREF medida em $^\circ\text{C}$.

23. Método, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de um pano formado a partir da fibra ser livre de encordoamento.