

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

(21) **PI0609834-7 A2**



(22) Data de Depósito: 15/03/2006
(43) Data da Publicação: 04/05/2010
(RPI 2052)

(51) *Int.Cl.:*
C08F 297/08 (2010.01)
C08F 4/646 (2010.01)
C08F 2/38 (2010.01)

(54) Título: **ESTRUTURA DE MALHA DE ALCOCHOAMENTO, MATERIAL DE ALCOCHOAMENTO E MÉTODO PARA PRODUZIR UMA ESTRUTURA DE MALHA DE ALCOCHOAMENTO**

(30) Prioridade Unionista: 16/09/2005 US 60/718,130,
15/03/2006 US PCT/US2006/009407

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

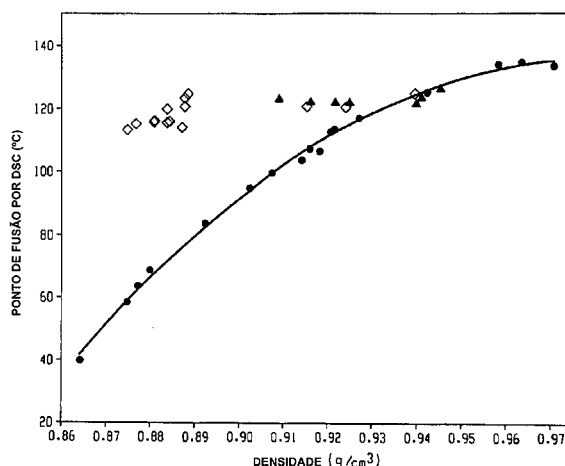
(72) Inventor(es): Rajen M. Patel

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2006009407 de 15/03/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/101929 de 28/09/2006

(57) Resumo: ESTRUTURA DE MALHA DE ALCOCHOAMENTO, MATERIAL DE ALCOCHOAMENTO E MÉTODO PARA PRODUZIR UMA ESTRUTURA DE MALHA DE ALCOCHOAMENTO. Estruturas de malha de alcochoamento compreendem loops randômicos, tais como loops randômicos tridimensionais, ligados entre si, sendo que, os loops são formados permitindo fibras contínuas produzidas de interpolímeros de etileno/ α -olefina, se curvarem para entrar em contato entre si em um estado fundido e serem ligadas termicamente na maioria dos pontos de contato. As estruturas providas aqui têm resistência térmica, durabilidade e propriedade de alcochoamento desejáveis. As estruturas de alcochoamento são usadas em móveis, assentos de veículos, etc.



"ESTRUTURA DE MALHA DE ALCOCHOAMENTO, MATERIAL DE ALCOCHOAMENTO E MÉTODO PARA PRODUIR UMA ESTRUTURA DE MALHA DE ALCOCHOAMENTO".

Campo da invenção

5 A invenção relaciona-se com estruturas de malha de alcochoamento em loop randômico produzidas a partir de um interpolímero de etileno/ α -olefina, tendo durabilidade desejável e propriedade de alcochoamento necessária para móveis, camas, assentos de veículos, assentos marítimos,
10 métodos para produzir as estruturas de malha e produtos produzidos a partir delas.

Antecedentes da invenção

Elastômeros termoplásticos, uretano espumado, bateduras de fibra não elástica frisada, tecido ligado ou
15 endurecido com resina feito de fibras frisadas não elásticas etc. são correntemente usados como materiais de alcochoamento para móveis, camas, trens, automóveis e assim por diante.

Um uretano reticulado espumado tem, por outro lado,
20 durabilidade superior como material de alcochoamento mas tem, por outro lado, fraca permeabilidade à umidade e água e acumula calor para provocar abafamento. Em adição, uma vez que ele não é termoplástico, a reciclagem do material é difícil e uretano de refugo é geralmente
25 incinerado. Entretanto, a incineração de uretano proporciona grande dano ao incinerador bem como necessita a remoção de gases tóxicos, causando assim grandes gastos. Por estas razões, o uretano de refugo é freqüentemente enterrado no solo. Isto também apresenta
30 diferentes problemas em que a estabilização do solo é difícil, com o resultado que o sítio de enterro é limitado a lugares específicos à medida que os custos sobem. Além disso, embora uretano exiba excelente processabilidade, os produtos químicos usados para sua
35 produção podem provocar poluição ambiental.

Embora tenham sido propostas estruturas de malha feitas de cloreto de vinila para uso para capacho de entrada,

etc., elas não são adequadas como materiais de alcochoamento em vista do fato que deformação plástica ocorre facilmente e haleto de hidrogênio tóxico é gerado com a incineração.

- 5 Elastômeros termoplásticos têm uma combinação de boa elasticidade e alta resistência térmica, mas estes são tipicamente relativamente caros.

Conseqüentemente, existem necessidades de prover uma estrutura de malha tendo boa resistência térmica,
10 durabilidade e função de alcochoamento, e que seja eficiente em custos, e um método para a produção da mesma.

Sumário

As necessidades mencionadas anteriormente são atendidas
15 por vários aspectos da invenção. É provida aqui uma estrutura de malha de alcochoamento compreendendo uma pluralidade de loops randômicos, cada um dos loops randômicos ligado fundido a pelo menos um loop adicional, sendo que os loops randômicos compreendem uma fibra
20 contínua, e sendo que a fibra compreende um interpolímero de etileno/ α -olefina. Em uma configuração, o interpolímero de etileno/ α -olefina tem uma M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em
25 gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de T_m e d correspondem ao relacionamento:

$$T_m \geq 858,91 - 1825,3(d) + 1112,9(d)^2$$

Em uma outra configuração, o interpolímero de etileno/ α -olefina tem uma M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e é
30 caracterizado por um calor de fusão, ΔH em J/g, e um delta quantidade, ΔT , em graus Celsius definido como a diferença de temperaturas entre o pico de DSC mais alto e o pico de CRYSTAF mais alto, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm os seguintes relacionamentos:

35 $\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81$ para ΔH maior que zero e até 130 J/g,

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

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

5 Em uma configuração, o interpolímero de etileno/ α -olefina é caracterizado por uma recuperação elástica, R_e , em porcentagem a 300 por cento de sollicitação e 1 ciclo medida com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e tem uma densidade,
10 d , em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores de R_e e d satisfazem o seguinte relacionamento quando o interpolímero de etileno/ α -olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada:

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

15 Em uma outra configuração, o interpolímero de etileno/ α -olefina tem uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado usando TREF, caracterizado em que a fração tem um teor de comonômero molar de pelo menos 5 por cento mais alto que aquele de uma fração de
20 interpolímero de etileno randômico comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o citado interpolímero de etileno randômico comparável tem o(s) mesmo(s) comonômero(s) e tem um índice de fundido, densidade, e teor de comonômero molar (baseado no
25 polímero completo) dentro de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina.

Em uma configuração, o interpolímero de etileno/ α -olefina é caracterizado por um módulo de armazenamento a 25°C, $G'(25^\circ\text{C})$, e um módulo de armazenamento a 100°C,
30 $G'(100^\circ\text{C})$, onde 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.

Em uma outra configuração, o interpolímero de etileno/ α -olefina tem pelo menos uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF,
35 caracterizada em que a fração tem 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. Em uma

outra configuração, o interpolímero de etileno/ α -olefina tem 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.

- 5 Em uma configuração, a α -olefina no interpolímero de etileno/ α -olefina é propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-octeno ou uma combinação dos mesmos.

Em algumas configurações, o interpolímero de etileno/ α -olefina tem um índice de fundido em uma faixa de cerca de
 10 0,1 a cerca de 2000 g/10 minutos, cerca de 1 a cerca de 1500 g/10 minutos, cerca de 2 a cerca de 1000 g/10 minutos, cerca de 5 a cerca de 500 g/10 minutos, cerca de 0,5 a cerca de 50 g/10 minutos ou cerca de 1 a cerca de 30 g/10 minutos medida de acordo com a ASTM D-1238,
 15 Condição 190°C/2,16 kg. Em algumas configurações, o interpolímero de etileno/ α -olefina tem um índice de fundido de cerca de 3 g/10 minutos ou cerca de 5 g/10 minutos medido de acordo com a ASTM D-1238, Condição 190°C/2,16 kg.

- 20 Em algumas configurações, a estrutura de malha de alcochoamento tem uma deformação permanente de solicitação residual a 70°C de não mais que cerca de 35%, 20%, 15% ou 10%. Em uma configuração, a estrutura de malha de alcochoamento tem uma densidade aparente na
 25 faixa de cerca de 0,005 g/cm³ a cerca de 0,30 g/cm³, de cerca de 0,005 g/cm³ a cerca de 0,20 g/cm³, de cerca de 0,01 g/cm³ a cerca de 0,10 g/cm³ ou de cerca de 0,01 g/cm³ a cerca de 0,05 g/cm³.

Em uma outra configuração, a fibra contínua na estrutura
 30 de malha de alcochoamento tem uma finura de cerca de 100 deniers a cerca de 100000 deniers, cerca de 200 deniers a cerca de 100000 deniers, cerca de 300 deniers a cerca de 100000 deniers, cerca de 400 deniers a cerca de 100000 deniers ou cerca de 500 deniers a cerca de 50000 deniers.

- 35 Em algumas configurações, o loop randômico na estrutura de malha de alcochoamento tem um diâmetro médio que tem não mais que cerca de 100 mm. Em uma configuração, o

diâmetro médio do loop randômico está em uma faixa de cerca de 1 mm a cerca de 50 mm, cerca de 2 mm a cerca de 40 mm ou cerca de 2 mm a cerca de 30 mm. Em algumas configurações, a estrutura de malha de alcochoamento tem uma espessura não menor que cerca de 5 mm, 3 mm ou 2 mm. Em algumas configurações, a fibra na estrutura de malha de alcochoamento compreende pelo menos um outro polímero, tal como um elastômero termoplástico, um polímero não elástico ou uma combinação dos mesmos. Em algumas configurações, a fibra adicionalmente compreende pelo menos um aditivo, tal com um antioxidante, um estabilizante de UV, um pigmento, um retardante de chama, um agente antiestática ou uma combinação dos mesmos. Também é provido aqui um material de alcochoamento, um assento de veículo ou um móvel compreendendo a estrutura de malha de alcochoamento descrita acima e em qualquer outro lugar aqui.

São adicionalmente providos métodos para produzir uma estrutura de malha de alcochoamento compreendendo as etapas de fundir um material inicial compreendendo um interpolímero de etileno/ α -olefina, descarregar o interpolímero fundido na direção para baixo a partir de vários orifícios para obter loops de fibras contínuas em um estado fundido, permitindo os respectivos loops entrarem em contato entre si e serem ligados termicamente para assim formar uma estrutura de loop randômico à medida que os loops são mantidos entre unidades de coleta, e resfriar a estrutura. O interpolímero de etileno/ α -olefina usado nos métodos é descrito acima e em qualquer outro lugar aqui.

Aspectos adicionais da invenção e características e propriedades de várias configurações da invenção tornar-se-ão aparentes com a descrição seguinte.

Descrição resumida dos desenhos

A figura 1 mostra o relacionamento de ponto de fusão/densidade para os polímeros inventivos (representados por losangos) como comparados com

copolímeros randômicos tradicionais (representados por círculos) e copolímeros Ziegler-Natta (representados por triângulos).

5 A figura 2 mostra plotagens de delta DSC-CRYSTAF como uma fração de Entalpia de Fundido de DSC para vários polímeros. Os losangos representam copolímeros randômicos de etileno/octeno; os quadrados representam os exemplos de polímeros 1-4; os triângulos representam os exemplos de polímeros 5-9; e os círculos representam os exemplos
10 de polímeros 10-19. Os símbolos "X" representam os exemplos de polímeros A*-F*.

A figura 3 mostra o efeito da densidade na recuperação elástica para películas não orientadas produzidas dos interpolímeros inventivos (representados pelos quadrados
15 e círculos) e copolímeros tradicionais (representados pelos triângulos que são polímeros Dow AFFINITY®). Os quadrados representam copolímeros inventivos de etileno-buteno; e os círculos representam copolímeros inventivos de etileno/octeno.

20 A figura 4 é uma plotagem de teor de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno fracionadas por TREF versus a temperatura de eluição de TREF da fração para o polímero do Exemplo 5 (representado pelos círculos) e polímeros comparativos E e F (representados pelos
25 símbolos "X"). Os losangos representam copolímeros randômicos de etileno/octeno tradicionais.

A figura 5 é uma plotagem de teor de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno fracionadas por TREF versus temperatura de eluição de TREF da fração para o
30 polímero do Exemplo 5 (curva 1) e para o comparativo F (curva 2). Os quadrados representam o Exemplo F* e os triângulos representam o Exemplo 5.

A figura 6 é um gráfico do logaritmo natural do módulo de armazenamento como uma função de temperatura para
35 copolímero comparativo de etileno/1-octeno (curva 2) e copolímero de etileno/propileno (curva 3) e para dois copolímeros em blocos de etileno/1-octeno da invenção

produzidos com diferentes quantidades de agente de translado de cadeia (curvas 1).

A figura 7 mostra uma plotagem de TMA (1 mm) versus módulo de flexão para alguns polímeros inventivos (representados pelos losangos), como comparados com alguns polímeros conhecidos. Os triângulos representam polímeros Dow VERSIFY®; os círculos representam copolímeros randômicos de etileno/estireno; e os quadrados representam polímeros Dow AFFINITY®.

A figura 8 mostra uma configuração da estrutura de malha de alcochoamento provida aqui.

A figura 9 mostra um processo de produção exemplar para a estrutura de malha de alcochoamento.

A figura 10 é uma plotagem de curvas de relaxação de tensão a 37°C para polímeros exemplares. A curva 1 representa o interpolímero inventivo 19A (densidade: 0,878 g/cm³; I₂: 0,9); a curva 2 um polímero Dow ENGAGE® 8100 (densidade: 0,870 g/cm³; I₂: 1,0).

A figura 11 mostra uma plotagem de um ciclo de dados de histerese a 300% para polímeros exemplares. A curva 1 representa o interpolímero inventivo 19A; a curva 2 representa um polímero Dow ENGAGE® 8100.

Descrição detalhada da invenção

Definições gerais

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

"Interpolímero" significa um polímero preparado pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico "interpolímero" inclui o termo "copolímero" (o qual é usualmente empregado para se referir a um polímero preparado a partir de dois monômeros diferentes) bem como o termo "terpolímero" (o qual é usualmente empregado para se referir a um polímero preparado a partir de três tipos diferentes de

monômeros). Ele também abrange polímeros produzidos polimerizando quatro ou mais tipos de monômeros.

O termo "cristalino" se empregado, refere-se a um polímero que possui uma transição ou ponto de fusão cristalino de primeira ordem T_m como determinado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) ou técnica equivalente. O termo pode ser usado intercambiavelmente com o termo "semicristalino". O termo "amorfo" refere-se a um polímero carente de um ponto de fusão cristalino como determinado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) ou técnica equivalente.

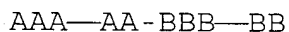
O termo "interpolímero de etileno/ α -olefina" refere-se geralmente a polímeros compreendendo etileno e uma α -olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Preferivelmente, etileno compreende a maioria da fração de moles do polímero completo, isto é, etileno compreende pelo menos cerca de 50 moles por cento do polímero completo. Mais preferivelmente etileno compreende pelo menos cerca de 60 moles por cento, pelo menos cerca de 70 moles por cento, ou pelo menos cerca de 80 moles por cento, com o substancialmente restante do polímero completo compreendendo pelo menos um outro comonômero que é preferivelmente uma α -olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Para muitos copolímeros de etileno/octeno, a composição preferida compreende um teor de etileno maior que cerca de 80 moles por cento do polímero completo e um teor de octeno de cerca de 10 a cerca de 15, preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 20 moles por cento do polímero completo. Em algumas configurações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina não incluem aqueles produzidos em baixos rendimentos ou em uma quantidade menor ou como um subproduto de um processo químico. Embora os interpolímeros de etileno/ α -olefina possam ser misturados com um ou mais polímeros, os interpolímeros de etileno/ α -olefina como produzidos são substancialmente puros e freqüentemente compreendem um componente principal do produto da reação de um processo de

polimerização.

Os interpolímeros de etileno/ α -olefina compreendem etileno e um ou mais comonômeros de α -olefina copolimerizáveis em forma polimerizada, caracterizados por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas. Isto é, os interpolímeros de etileno/ α -olefina são interpolímeros em blocos, preferivelmente interpolímeros ou copolímeros multibloco. Os termos "interpolímero" e "copolímero" são usados intercambiavelmente aqui. Em algumas configurações, o copolímero multibloco pode ser representado pela seguinte fórmula:



onde n é pelo menos 1, preferivelmente um número inteiro maior que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, ou mais alto. "A" representa um bloco ou segmento duro e "B" representa um bloco ou segmento macio. Preferivelmente, As e Bs são ligados de um modo substancialmente linear, em oposição a um modo substancialmente ramificado ou substancialmente em formato de estrela. Em outras configurações, os blocos A e blocos B são randomicamente distribuídos ao longo da cadeia polimérica. Em outras palavras, os copolímeros em blocos usualmente não têm uma estrutura como segue.



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

Os polímeros multibloco tipicamente compreendem várias

quantidades de segmentos "duros" e "macios". Os segmentos "duros" se referem a blocos de unidades polimerizadas nas quais etileno está presente em uma quantidade maior que cerca de 95 por cento em peso, e preferivelmente maior que cerca de 98 por cento em peso baseado no peso do polímero. Em outras palavras, o teor de comonômero (teor de monômeros outros que etileno) no segmento duro é menor que cerca de 5 por cento em peso, e preferivelmente menor que cerca de 2 por cento em peso baseado no peso do polímero. Em algumas configurações, os segmentos duros compreendem todo ou substancialmente todo etileno. Os segmentos "macios", por outro lado, referem-se a blocos de unidades polimerizadas nas quais o teor de comonômero (teor de monômeros outros que etileno) é maior que cerca de 5 por cento em peso, preferivelmente maior que cerca de 8 por cento em peso, maior que cerca de 10 por cento em peso, ou maior que cerca de 15 por cento em peso baseado no peso do polímero. Em algumas configurações, o teor de comonômero nos segmentos macios pode ser maior que cerca de 20 por cento em peso, maior que cerca de 25 por cento em peso, maior que cerca de 30 por cento em peso, maior que cerca de 35 por cento em peso, maior que cerca de 40 por cento em peso, maior que cerca de 45 por cento em peso, maior que cerca de 50 por cento em peso, ou maior que cerca de 60 por cento em peso.

Os segmentos macios podem freqüentemente estar presentes em um interpolímero em blocos de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 99 por cento em peso do peso total do interpolímero em blocos, preferivelmente de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 95 por cento em peso, de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 90 por cento em peso, de cerca de 15 por cento em peso a cerca de 85 por cento em peso, de cerca de 20 por cento em peso a cerca de 80 por cento em peso, de cerca de 25 por cento em peso a cerca de 75 por cento em peso, de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 70 por cento em peso, de cerca de 35 por cento em peso a cerca de 65 por cento em peso, de

cerca de 40 por cento em peso a 60 por cento em peso, ou de cerca de 45 por cento em peso a cerca de 55 por cento em peso do peso total do interpolímero em blocos. Reciprocamente, os segmentos duros podem estar presentes em faixas similares. A porcentagem em peso de segmento macio e a porcentagem em peso de segmento duro podem ser calculadas baseadas em dados obtidos de DSC ou RMN. Tais métodos e cálculos são divulgados em um pedido de patente U.S. concorrentemente depositado série n°. _____

10 (inserir quando conhecido), Certificado de Procuração n°. 385063-999558, intitulado "Ethylene/ α -olefin Block Interpolymers" [Interpolímeros em blocos de etileno/ α -olefina], depositado em 15 de março de 2006, em nome de Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt, e outros e cedido a Dow

15 Global Technologies Inc., a divulgação do qual é incorporada por referência aqui em sua totalidade.

O termo "copolímero multibloco" ou "copolímero segmentado" refere-se a um polímero contendo duas ou mais regiões ou segmentos quimicamente distintas (referidas

20 como "blocos") preferivelmente unidas de uma maneira linear, isto é, um polímero tendo unidades quimicamente diferenciadas que são unidas extremidade com extremidade com relação à funcionalidade etilênica polimerizada, ao invés de em modo pendente ou enxertado. Em uma

25 configuração preferida, os blocos diferem na quantidade ou tipo de comonômero incorporado neles, 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), régio-

30 regularidade ou régio-irregularidade, na quantidade de ramificações incluindo ramificações de cadeia longa ou hiper-ramificações, na homogeneidade, ou qualquer outra propriedade química ou física. Os copolímeros multibloco são caracterizados por distribuições únicas de tanto

35 índice de polidispersividade (PDI ou M_w/M_n), distribuição de comprimento de bloco, e/ou distribuição de número de blocos devido ao processo único produzindo os

copolímeros. Mais especificamente, quando produzidos em um processo contínuo, os polímeros desejavelmente possuem PDI de 1,7 a 2,9, preferivelmente de 1,8 a 2,5, mais preferivelmente de 1,8 a 2,2, e o mais preferivelmente de 1,8 a 2,1. Quando produzidos em um processo em bateladas ou semi-bateladas, os polímeros possuem PDI de 1,0 a 2,9, preferivelmente de 1,3 a 2,5, mais preferivelmente de 1,4 a 2,0, e o mais preferivelmente de 1,4 a 1,8..

Na descrição seguinte, todos os números divulgados aqui são valores aproximados, independente de se a palavra "cerca de" ou "aproximadamente" é usada em conexão com os mesmos. Eles podem variar em 1 por cento, 2 por cento, 5 por cento, ou, algumas vezes, 10 a 20 por cento. Sempre que uma faixa numérica com um limite inferior, R^L e um limite superior, R^U , é divulgada, qualquer número caindo dentro da faixa está especificamente divulgado. Em particular, os seguintes números dentro da faixa são especificamente divulgados: $R = R^L + k \cdot (R^U - R^L)$, onde k é uma variável variando de 1 por cento a 100 por cento com um incremento de 1 por cento, 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 faixa numérica definida por dois números R como definido no acima também é especificamente divulgada.

Estruturas em loop randômico

São providas aqui estrutura de malha de alcochoamento contendo em algumas configurações loops, tridimensionais, feitos de fibras contínuas que contêm um interpolímero de etileno/ α -olefina. As estruturas em loop randômico, em algumas configurações, estruturas em loop tridimensionais, são ligadas entre si, sendo que os loops são formados permitindo fibras contínuas se flexionarem para entrar em contato entre si em um estado fundido e serem ligadas termicamente na maioria dos pontos de contato. As estruturas em loop randômico, tais como

estruturas em loop tridimensionais, são úteis em aplicações de alcochoamento.

As estruturas de malha providas aqui impõem durabilidade de resistência ao calor melhorada e alta elasticidade nas
5 aplicações de alcochoamento. Em certas configurações, a durabilidade de resistência ao calor, por exemplo, em termos de deformação residual permanente por solicitação a 70°C (descrita aqui em detalhes no seguinte) de não mais que 40%; em certas configurações, não mais que 35%,
10 30%, 25%, 20%, 15%, 10% ou 5%.

Como usado aqui, a deformação residual permanente por solicitação a 70°C significa um valor em porcentagem expressando uma razão de (a espessura de um espécime antes de tratamento - a espessura do espécime após
15 tratamento) e aquela antes do tratamento, como medida após (i) cortar fora o espécime em um tamanho de 15 cm x 15 cm, (ii) comprimir o mesmo a 50% do mesmo na direção da espessura, (iii) deixar o espécime em calor seco a 70°C por 22 horas, (iv) resfriar o espécime para remover
20 a solicitação provocada pela compressão e (v) deixar o espécime por um dia.

A estrutura de malha de alcochoamento tridimensional produzida a partir de fibras extrudadas compreendendo o interpolímero multibloco de etileno/ α -olefina divulgado
25 aqui exhibe deformação residual permanente por solicitação a 70°C mais baixa comparada com interpolímero randômico de etileno/ α -olefina de similar densidade e índice de fundido tendo o mesmo tipo de comonômero. Por "densidade e índice de fundido similares" é significado que a
30 densidade e o índice de fundido de cada polímero estão dentro de 10%. A deformação residual permanente por solicitação medida a 70°C é uma propriedade desejável em aplicação de alcochoamento a qual é atualmente tipicamente atendida por polímeros relativamente caros
35 tais como elastômeros de co-poliéster (p.ex., Hytrel® de DuPont).

Interpolímeros de Etileno/ α -Olefina

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

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

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

$$20 \quad T_m \geq 6288,1 + 13141(d) - 6720,3(d)^2, \text{ e mais preferivelmente}$$

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

Tal relação ponto de fusão/densidade é ilustrada na Figura 1. Ao contrário dos copolímeros aleatórios
 25 tradicionais de etileno/ α -olefina cujos pontos de fusão diminuem com densidades decrescentes, os interpolímeros da invenção (representados por losangos) exibem pontos de fusão substancialmente independentes da densidade, especialmente quando a densidade está entre cerca de 0,87
 30 g/cc a cerca de 0,95 g/cc. Por exemplo, o ponto de fusão de tais polímeros estão na faixa de cerca de 110°C a cerca de 130°C, quando a densidade varia de 0,875g/cc a cerca de 0,945 g/cc. Em algumas concretizações, o ponto de fusão de tais polímeros está na faixa de cerca de
 35 115°C a cerca de 125°C, quando a densidade varia de 0,875 g/cc a cerca de 0,945 g/cc.

Em outro aspecto, os interpolímeros de etileno/ α -olefina

compreendem, na forma polimerizada, etileno e uma ou mais α -olefinas e são caracterizados por uma ΔT , em graus Celsius, definida como a temperatura para o pico mais alto de Calorimetria Diferencial Exploratória ("DSC")

5 menos a temperatura para o pico de Fracionamento por Análise de Cristalização ("CRYSTAF") e um calor de fusão em J/g, 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,

10 $\Delta T \geq 0,1299 (\Delta H) + 65,95$,

para ΔH até 130 J/g. Além disso, ΔT é igual a ou maior que 48°C para ΔH maior que 130 J/g. O pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo (ou seja, o pico deve representar

15 pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo) e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF é de 30°C, e ΔH é o valor numérico do calor de fusão em J/g. Mais preferivelmente, o pico CRYSTAF mais alto contém pelo

20 menos 10 por cento do polímero cumulativo. A Figura 2 mostra os dados plotados para os polímeros da invenção bem como os exemplos comparativos. As áreas de pico integrado e as temperaturas de pico são calculadas através do programa de desenho computadorizado fornecido

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

Em outro aspecto ainda, os interpolímeros de etileno/ α -olefina possuem uma fração molecular que elui entre 40°C

30 e 130°C quando fracionados utilizando Fracionamento por Eluição e Elevação de Temperatura ("TREF"), caracterizado pelo fato de dita fração ter um teor de comonômero molar maior, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais

35 preferivelmente pelo menos 10 por cento maior do que o de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo

- que o interpolímero de etileno aleatório comparável contém o(s) mesmo(s) comonômero(s) e possui um índice de fusão, densidade e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento da do interpolímero em bloco. Preferivelmente, o M_w/M_n do interpolímero comparável está também na faixa de 10 por cento da do interpolímero em bloco e/ou do interpolímero comparável possui o teor de comonômero total na faixa de 10 por cento em peso da do interpolímero em bloco.
- 10 Em outro aspecto ainda, os interpolímeros de etileno/ α -olefina são caracterizados por uma recuperação elástica, R_e , em percentual a 300 por cento de deformação, e 1 ciclo medido numa película moldada a compressão de um interpolímero de etileno/ α -olefina, e possui uma
- 15 densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos de R_e e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ α -olefina é substancialmente isento de uma fase reticulada:
- $R_e > 1481-1629(d)$; e preferivelmente
- 20 $R_e \geq 1491-1629(d)$; e mais preferivelmente
- $R_e \geq 1501-1629(d)$; e ainda mais preferivelmente
- $R_e \geq 1511-1629(d)$.
- A Figura 3 mostra o efeito da densidade sobre a recuperação elástica para películas não orientadas feitas
- 25 com certos interpolímeros inventivos e copolímeros aleatórios tradicionais. Para a mesma densidade, os interpolímeros inventivos possuem recuperações elásticas substancialmente mais altas.
- Em algumas concretizações, os interpolímeros de
- 30 etileno/ α -olefina possuem uma resistência à tração acima de 10 MPa, preferivelmente uma resistência à tração ≥ 11 MPa, mais preferivelmente uma resistência à tração ≥ 13 MPa e/ou um alongamento na ruptura de pelo menos 600 por cento, mais preferivelmente de pelo menos 700 por cento,
- 35 altamente preferivelmente de pelo menos 800 por cento, e o mais altamente preferivelmente de pelo menos 900 por cento a uma taxa de separação de cruzeta de 11 cm/minuto.

- Em outras concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina possuem (1) um relação de módulo de armazenamento, $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$, de 1 a 50, preferivelmente de 1 a 20, mais preferivelmente de 1 a 10; e/ou (2) a uma deformação permanente à compressão a 70°C inferior a 80 por cento, preferivelmente inferior a 70 por cento, especialmente inferior a 60 por cento, inferior a 50 por cento, ou inferior a 40 por cento, até uma deformação permanente à compressão de 0 por cento.
- 10 Em outras concretizações ainda, os interpolímeros de etileno/ α -olefina possuem uma deformação permanente à compressão a 70°C inferior a 80 por cento, inferior a 70 por cento, inferior a 60 por cento, ou inferior a 50 por cento. Preferivelmente, a deformação permanente à
- 15 compressão a 70°C dos interpolímeros é inferior a 40 por cento, inferior a 30 por cento, inferior a 20 por cento, e pode chegar até cerca de 0 por cento.
- Em algumas concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina possuem um calor de fusão inferior a 85
- 20 J/g e/ou uma resistência de blocagem de pelotas igual ou inferior a 100 libras/pé quadrado (4800 Pa), preferivelmente igual ou inferior a 50 libras/pé quadrado (2400 Pa), especialmente igual ou inferior a 5 libras/pé quadrado (240 Pa) e tão baixa quanto 0 libras/pé quadrado
- 25 (0 Pa).
- Em outras concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina compreendem, na forma polimerizada, pelo menos 50 moles por cento de etileno e uma deformação permanente à compressão a 70°C inferior a 80 por cento,
- 30 preferivelmente inferior a 70 por cento ou inferior a 60 por cento, o mais preferivelmente inferior a 40 a 50 por cento e até próximo de zero por cento.
- Em algumas concretizações, os copolímeros em multibloco possuem um PDI que se ajusta a uma distribuição Schultz-Flory em vez de uma distribuição Poisson. Os copolímeros
- 35 são ainda caracterizados por ter tanto uma distribuição polidispersa de bloco como uma distribuição polidispersa

de tamanhos de bloco e possuindo uma distribuição mais provável de extensões de bloco. Copolímeros em multibloco preferidos são os que contém 4 ou mais blocos ou segmentos, incluindo os blocos terminais. Mais
5 preferivelmente, os copolímeros incluem pelo menos 5, 10 ou 20 blocos ou segmentos incluindo os blocos terminais. O teor de comonômero pode ser medido utilizando-se qualquer técnica apropriada, com técnicas baseadas em espectroscopia por ressonância magnética nuclear ("NMR")
10 sendo preferidas. Além disso, para polímeros ou misturas de polímeros que possuem curvas TREF relativamente amplas, o polímero desejavelmente é primeiramente fracionado utilizando-se TREF em frações, cada qual tendo uma faixa de temperatura eluída de 10°C ou menos. Ou
15 seja, cada fração eluída possui uma janela de temperatura de coleta de 10°C ou menos. Ao utilizar essa técnica, ditos interpolímeros em bloco possuem pelo menos uma tal fração tendo um teor de comonômero molar mais alto do que a fração correspondente do interpolímero comparável.

20 Em outro aspecto, o polímero inventivo é um interpolímero de olefina, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizados por blocos múltiplos (ou seja, pelo menos dois blocos), ou segmentos de duas ou mais unidades de
25 monômero polimerizado que diferem quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), o mais preferivelmente um copolímero em multibloco, dito interpolímero em bloco tendo um pico (porém não apenas uma fração molecular) que elui entre 40°C e 130°C (porém
30 sem coleta e/ou isolamento de frações individuais), caracterizado pelo fato de dito pico possuir um teor de comonômero avaliado por espectroscopia infravermelha quando expandido utilizando-se um cálculo de área de largura máxima/metade do máximo (FWHM), possuir um teor
35 de comonômero molar médio maior, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior do que o do pico de interpolímero de

etileno aleatório comparável à mesma temperatura de eluição e expandido utilizando um cálculo de área de largura máxima/metade do máximo (FWHM), onde dito interpolímero de etileno aleatório comparável possui o mesmo(s) comonômero(s) e um índice de fusão, densidade, e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento do interpolímero em bloco. Preferivelmente, o M_w/M_n do interpolímero comparável está também na faixa de 10 por cento do interpolímero em bloco e/ou o interpolímero comparável possui um teor de comonômero total na faixa de 10 por cento em peso do interpolímero em bloco. O cálculo de largura máxima/metade do máximo (FWHM) é baseado na relação de área de resposta de metila para metileno [CH_3/CH_2] do detector infravermelho ATREF, sendo que o pico mais alto é identificado a partir da linha de base, sendo então determinada a área FWHM. Para uma distribuição medida utilizando um pico ATREF, a área FWHM é definida como a área sob a curva entre T_1 e T_2 , onde T_1 e T_2 são pontos determinados, à esquerda e à direita do pico ATREF, dividindo-se a altura de pico por dois, e então traçando-se uma linha horizontal à linha de base, que intersecta as porções à esquerda e à direita da curva ATREF. Uma curva de calibração para o teor de comonômero é feita utilizando-se copolímeros de etileno/ α -olefina aleatórios, plotando-se o teor de comonômero de NMR versus relação de área FWHM do pico TREF. Para esse método infravermelho, a curva de calibração é gerada para o mesmo tipo de comonômero de interesse. O teor de comonômero de pico TREF do polímero inventivo pode ser determinado fazendo-se referência a essa curva de calibração utilizando sua relação de área FWHM de metila:metileno [CH_3/CH_2] do pico TREF. O teor de comonômero pode ser medido utilizando-se qualquer técnica apropriada, com técnicas baseadas em espectroscopia por ressonância magnética nuclear (NMR) sendo preferidas. Ao usar essa técnica, ditos

interpolímeros em bloco possuem teor de comonômero molar mais alto do que um interpolímero correspondente comparável.

Preferivelmente, para interpolímeros de etileno e 1-octeno, o interpolímero em bloco possui um teor de comonômero da fração TREF eluindo entre 40 e 140°C maior ou igual à quantidade $(-0,2013)T + 20,7$, mais preferivelmente maior ou igual à quantidade $(-0,2013)T + 21,07$, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição de pico da fração TREF sendo comparado, medido em °C.

A Figura 4 descreve graficamente uma concretização dos interpolímeros em bloco de etileno e 1-octeno onde um gráfico do teor de comonômero versus temperatura de eluição TREF para diversos interpolímeros de etileno/1-octeno comparáveis (copolímeros aleatórios) são ajustados a uma linha representando $(-0,2013)T + 20,07$ (linha cheia). A linha para a equação $(-0,2013)T + 21,07$ é representada por uma linha pontilhada. Também são representados os teores de comonômero para frações de diversos interpolímeros de etileno/1-octeno em bloco da invenção (copolímeros em multibloco). Todos as frações de interpolímero em bloco possuem teor de 1-octeno significativamente mais alto do que qualquer linha em temperaturas de eluição equivalentes. Esse resultado é característico do interpolímero da invenção e acredita-se que se deve à presença de blocos diferenciados nas cadeias poliméricas, de natureza tanto cristalina como amorfa.

A Figura 5 mostra graficamente a curva TREF e os teores de comonômero de frações de polímero para o Exemplo 5 e o Comparativo F a ser discutido abaixo. O pico eluindo de 40 para 130°C, preferivelmente de 60°C a 95°C para ambos os polímeros é fracionado em três partes, cada parte eluindo numa faixa de temperatura inferior a 10°C. Os dados reais para o Exemplo 5 são representados por triângulos. O habilitado na técnica pode apreciar que uma

curva de calibração apropriada pode ser construída para interpolímeros contendo comonômeros diferentes e uma linha usada como comparação ajustada aos valores TREF obtidos de interpolímeros comparativos dos mesmos monômeros, preferivelmente copolímeros aleatórios preparados utilizando metaloceno ou outra composição catalisadora homogênea. Os interpolímeros da invenção são caracterizados por um teor de comonômero molar maior que o valor determinado a partir da curva de calibração à mesma temperatura de eluição TREF, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior.

Além dos aspectos e propriedades acima citados, os polímeros da invenção podem ser caracterizados por uma ou mais características adicionais. Num aspecto, o polímero da invenção é um interpolímero de olefina, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizados por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas que diferem quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), o mais preferivelmente um copolímero em multibloco, dito interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionada utilizando incrementos de TREF, caracterizado pelo fato de dita fração ter um teor de comonômero molar mais alto, preferivelmente pelo menos 5 por cento mais alto, mais preferivelmente pelo menos 10, 15, 20 ou 25 por cento mais alto, do que o de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que dito interpolímero de etileno aleatório comparável compreende o(s) mesmo(s) comonômero(s), preferivelmente é o(s) mesmo(s) comonômero(s), e um índice de fusão, densidade, e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento da do interpolímero em bloco. Preferivelmente, o M_w/M_n do interpolímero comparável está

também na faixa de 10 por cento da do interpolímero em bloco e/ou o interpolímero comparável possui um teor de comonômero total na faixa de 10 por cento em peso da do interpolímero em bloco.

- 5 Preferivelmente, os interpolímeros acima são interpolímeros de etileno e pelo menos uma α -olefina, especialmente os 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 de cerca
 10 de 1 mole por cento de comonômero, o interpolímero em bloco possui um teor de comonômero da fração TREF eluindo entre 40 e 130°C maior ou igual à quantidade $(-0,1356) T + 13,89$, mais preferivelmente maior ou igual à quantidade $(-0,1356) T + 14,93$, e o mais preferivelmente maior ou igual
 15 à quantidade $(-0,2013) T + 21,07$, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição de pico da fração TREF sendo comparado, medido em °C.

- Preferivelmente, para os interpolímeros acima de etileno e de pelo menos uma alfa-olefina especialmente aqueles
 20 interpolímeros que possuem uma densidade de polímero total de cerca de 0,855 a cerca de 0,935 g/cm³, e mais especialmente para os polímeros que possuem mais que 1 mole por cento de comonômero, o interpolímero em bloco possui um teor de comonômero da fração TREF eluindo entre
 25 40 e 130°C maior ou igual à quantidade $(-0,2013) T + 20,07$, mais preferivelmente maior ou igual à quantidade $(-0,2013) T + 21,07$, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição de pico da fração TREF sendo comparado, medido em °C.

- 30 Em outro aspecto ainda, o polímero inventivo é um interpolímero olefínico, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizado por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades monoméricas
 35 polimerizadas diferindo quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), o mais preferivelmente um copolímero em multibloco, dito

interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionado utilizando incrementos de TREF, caracterizado pelo fato de que toda fração com um teor de comonômero de pelo menos cerca de 6 moles por cento possui um ponto de fusão maior que cerca de 100°C. Para as frações que possuem um teor de comonômero de cerca de 3 moles por cento a cerca de 6 moles por cento, toda fração tem um ponto de fusão DSC de cerca de 110°C ou maior. Mais preferivelmente, ditas frações de polímero, tendo pelo menos 1 mol por cento de comonômero, possui um ponto de fusão DSC que corresponde à equação:

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

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

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

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

correspondente à equação:

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

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

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

O "modo de composição" do detector é equipado com um sensor de medição (CH_2) e sensor de composição (CH_3) que são filtros de infravermelho de banda estreita fixa na região de $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$. O sensor de medição detecta os carbonos de metileno (CH_2) no polímero (que diretamente refere-se à concentração de polímero em solução) enquanto o sensor de composição detecta os grupos metila (CH_3) do polímero. A relação matemática do sinal de composição (CH_3) dividido pelo sinal de medição (CH_2) é sensível ao teor de comonômero do polímero medido em solução e sua resposta é calibrada com padrões de copolímero de etileno alfa-olefina conhecidos.

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

A área dos picos pode ser calculada utilizando-se um cálculo de largura máxima/metade do máximo (FWHM) após aplicar as linhas de referência apropriadas para integrar as respostas individuais ao sinal do cromatograma TREF. O cálculo de largura máxima/metade do máximo baseia-se na

relação da área de resposta de metila para metileno [CH₃/CH₂] do detector infravermelho ATREF, onde o pico mais alto é identificado a partir da linha de base, e então a área FWHM é determinada. Para uma distribuição medida
 5 utilizando um pico ATREF, a área FWHM é definida como a área sob a curva entre T1 e T2, onde T1 e T2 são pontos determinados, à esquerda e à direita do pico ATREF, dividindo a altura do pico por dois, e então traçando-se uma linha horizontal à linha de base, que intersecta as
 10 porções à esquerda e à direita da curva ATREF.

A aplicação de espectroscopia infravermelha para medir o teor de comonômero em polímeros nesse método ATREF-infravermelho é, em princípio, similar à dos sistemas GPC/FTIR, conforme descrito nas seguintes referências:
 15 Markovich, Ronald P.; Hazlitt, Lonnie G.; Smith, Linley; "Development of gel-permeation chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy for characterization of ethylene-based polyolefin copolymers". Polymeric Materials Science and Engineering (1991), 65, 98-100; e
 20 Deslauriers, P.J.; Rohlfing, D.C., Shieh, E.T.; "Quantifying short chain branching microstructures in ethylene-1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR)", Polymer (2002), 43, 59-170,
 25 ambos aqui incorporados por referência em sua totalidade. Em outras concretizações, o interpolímero de etileno/ α -olefina inventivo é caracterizado por um índice médio de bloco, ABI, maior que zero e até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de
 30 1,3. O índice médio de bloco, ABI, é a média em peso do índice de bloco ("BI") para cada uma das frações obtidas em TREF preparatório de 20°C a 110°C, com um incremento de 5°C:

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

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

ith.

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

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

onde T_x é a temperatura de eluição TREF para a fração ith
 5 (preferivelmente expressa em Kelvin), P_x é a fração molar de etileno para a fração ith, que pode ser medida através de NMR ou IR conforme descrito acima. P_{AB} é a fração molar de etileno do interpolímero de etileno/ α -olefina total (antes do fracionamento), que também pode ser
 10 medida através de NMR ou IR. T_A e P_A são a temperatura de eluição TREF e a fração molar de etileno para "segmentos duros" puros (que referem-se aos segmentos cristalinos do interpolímero). Como uma aproximação de primeira ordem, os valores de T_A e P_A são ajustados àqueles para
 15 homopolímero de polietileno de alta densidade, se os valores reais para os "segmentos duros" não estiverem disponíveis. Para os cálculos aqui efetuados, T_A é de 372°K, P_A é 1.

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

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

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

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

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

Uma vez obtido o índice de bloco (BI) para cada fração TREF preparatória, o índice médio de bloco em peso, ABI, para o polímero total pode ser calculado. Em algumas concretizações, o ABI é maior que zero, porém menos que cerca de 0,3 ou de cerca de 0,1 a cerca de 0,3. Em outras concretizações, o ABI é maior que cerca de 0,3 e até cerca de 1,0. Preferivelmente, o ABI deve estar na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 0,7, de cerca de 0,5 a cerca de 0,7, ou de cerca de 0,6 a cerca de 0,9. Em algumas concretizações, o ABI está na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 0,9, de cerca de 0,3 a cerca de 0,8, ou de cerca de 0,3 a cerca de 0,7, de cerca de 0,3 a cerca de 0,6, de cerca de 0,3 a cerca de 0,5, ou de cerca de 0,3 a cerca de 0,4. Em outras concretizações, o ABI está na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 0,1, de cerca de 0,5 a cerca de 1,0 ou de cerca de 0,6 a cerca de 1,0, de cerca de 0,7 a cerca de 1,0, de cerca de 0,8 a cerca de 1,0, ou de cerca de 0,9 a cerca de 1,0.

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

maior que cerca de 0,9 e de até cerca de 1,0. Em outras concretizações, a fração de polímero possui um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,2 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,3 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,4 e de até cerca de 1,0, ou maior que cerca de 0,4 e de até cerca de 1,0. Em outras concretizações ainda, a fração de polímero possui um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e de até cerca de 0,5, maior que cerca de 0,2 e de até cerca de 0,5, maior que cerca de 0,3 e de até cerca de 0,5, ou maior que cerca de 0,4 e de até cerca de 0,5. Em outras concretizações ainda, a fração de polímero possui um índice de bloco maior que cerca de 0,2 e de até cerca de 0,9, maior que cerca de 0,3 e de até cerca de 0,8, maior que cerca de 0,4 e de até cerca de 0,7, ou maior que cerca de 0,5 e de até cerca de 0,6.

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

Além disso, os polímeros da invenção podem ter, isoladamente ou em combinação com quaisquer outras propriedades aqui descritas, um módulo de armazenamento, G' , de forma tal que o $\log(G')$ é maior ou igual a 400 kPa, preferivelmente maior ou igual a 1,0 MPa, a uma temperatura de 100°C . Além disso, os polímeros da invenção possuem um módulo de armazenamento relativamente plano como função de temperatura na faixa de 0 a 100°C (ilustrado na Figura 6) que é característico de copolímeros em bloco, e anteriormente conhecidos para um

copolímero olefínico, especialmente um copolímero de etileno e uma ou mais α -olefinas C_{3-8} alifáticas. (Pelo termo "relativamente plano" neste contexto entende-se que o $\log G'$ (em Pascais) é reduzido para menos de uma ordem de magnitude entre 50 e 100°C, preferivelmente entre 0 e 100°C).

Os interpolímeros da invenção podem ser ainda caracterizados por uma profundidade de penetração de análise termomecânica de 1 mm a uma temperatura de pelo menos 90°C, bem como um módulo de flexão de 3 kpsi (20 MPa) a 13 kpsi (90 MPa). Alternativamente, os interpolímeros da invenção podem ter uma profundidade de penetração de análise termomecânica de 1 mm a uma temperatura de pelo menos 104°C, bem como um módulo de flexão de pelo menos 3 kpsi (20 MPa). Podem ser caracterizados como tendo uma resistência à abrasão (ou perda de volume) inferior a 90 mm³. A Figura 7 mostra o TMA (1mm) versus módulo de flexão para os polímeros da invenção, em comparação com outros polímeros conhecidos.

Os polímeros da invenção possuem balanço de flexibilidade-resistência térmica significativamente melhor do que os outros polímeros.

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

Os polímeros podem ter pesos moleculares, M_w , de 1.000g/mole a 5.000.000 g/mole, preferivelmente de 1000g/mole a 1.000.000, mais preferivelmente de 10.000

g/mole a 500.000 g/mole, e especialmente de 10.000 g/mole a 300.000 g/mole. A densidade dos polímeros da invenção pode ser de 0,80 a 0,99 g/cm³ e preferivelmente para polímeros contendo etileno de 0,85g/cm³ a 0,97 g/cm³. Em
5 certas concretizações, a densidade dos polímeros de etileno/ α -olefina varia de 0,860 a 0,925 g/cm³ ou 0,867 a 0,910 g/cm³.

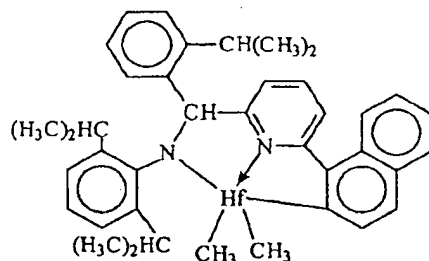
O processo para fabricar os polímeros foi descrito nos pedidos de patente: Pedido provisório americano No.
10 60/553.906, depositado em 17 de março de 2004; Pedido provisório americano No. 60/662.937, depositado em 17 de março de 2005; Pedido provisório americano No. 60/662.939, depositado em 17 de março de 2005; Pedido provisório americano No. 60/5662938, depositado em 17 de
15 março de 2005; Pedido PCT No. PCT/US2005/008916, depositado em 17 de março de 2005; Pedido PCT No. PCT/US2005/008915, depositado em 17 de março de 2005; e Pedido PCT No. PCT/US2005/008917, depositado em 17 de março de 2005, todas aqui incorporados por referência em
20 sua totalidade. Por exemplo, um tal método compreende contatar etileno e opcionalmente um ou mais monômeros polimerizáveis por adição que não etileno sob condições de polimerização por adição com uma composição catalisador compreendendo:

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

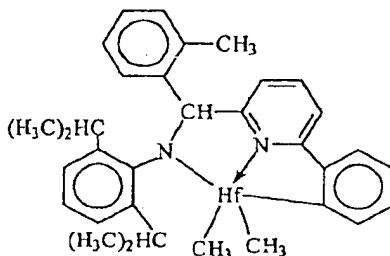
- (A) um primeiro catalisador de polimerização de olefina tendo um alto índice de incorporação de comonômero,
- (B) um segundo catalisador de polimerização de olefina
30 tendo um índice de incorporação de comonômero inferior a 90 por cento, preferivelmente inferior a 50 por cento, o mais preferivelmente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

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

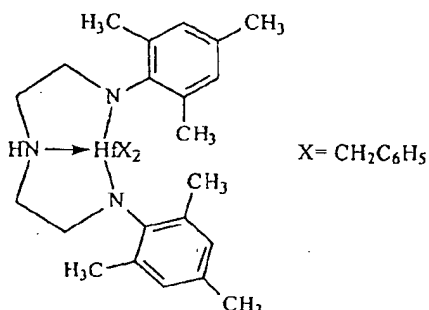
Catalisador (A1) é dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.



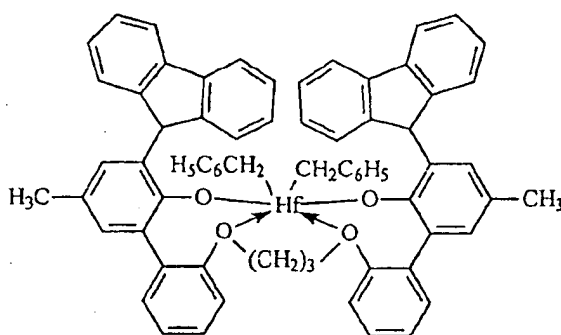
Catalisador (A2) é dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-metilfenil)(1,2-fenileno(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.



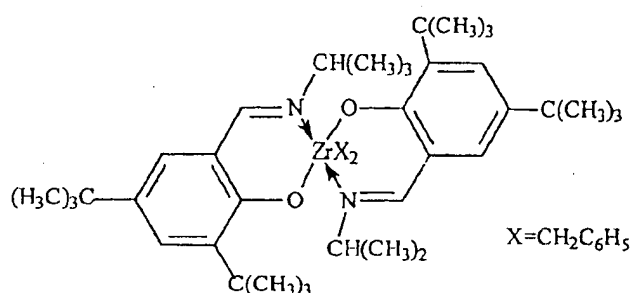
Catalisador (A3) é dibenzil bis[N,N'-(2,4,6-tri(metilfenil)amido)etilenodiamino]háfnio.



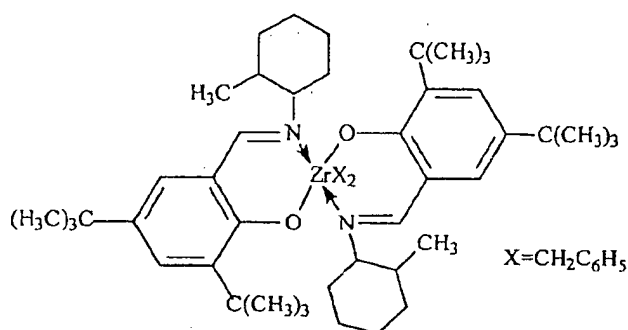
Catalisador (A4) é dibenzil bis(2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexano-1,2-diil zircônio (IV), preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2004/0010103.



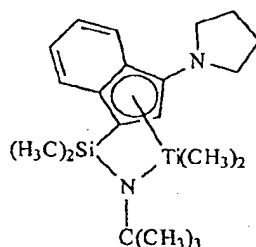
Catalisador (B1) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-*t*-butilfenileno) (1-(*N*-(1-metiletil)imino)metil) (2-oxoil) zircônio



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

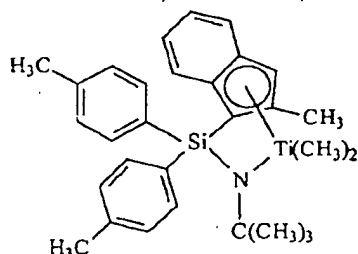


Catalisador (C1) é dimetil (*t*-butilamido)dimetil(3-*N*-pirrolil-1,2,3,3a,7a, η -inden-1-il)silanotitânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de USP 6.268.444;

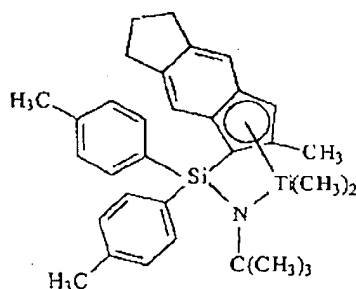


Catalisador (C2) é dimetil (*t*-butilamido)di(4-metilfenil) (2-metil-1,2,3,3a,7a, η -inden-1-

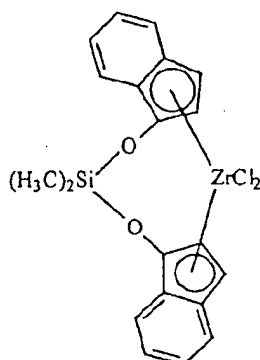
il) silanotitânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2003/004286;



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



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



10 Agentes de Translado

Os agentes de translado empregados incluem dietilzinco, di(i-butil)zinco, di(n-hexil)zinco, trietilalumínio, trioctilalumínio, trietilgálio, i-butilalumínio bis(dimetil(t-butil)siloxano), i-butilalumínio bis(di(trimetilsilil)amida), n-octilalumínio di(piridino-2-metóxido), bis(n-octadecil)i-butilalumínio, bis(di(n-pentil)amida de o-butilalumínio, bis(2,6-di-t-butilfenóxido de n-octilalumínio, di(etil(1-naftil)amida)

de n-octilalumínio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de etilalumínio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de n-octilalumínio, bis(dimetil(t-butil)silóxido de n-octilalumínio, (2,6-difenilfenóxido) de etilzinco, e (t-butóxido) de etilzinco.

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

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

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

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

polímeros demonstra esferulitos característicos e lâminas que são distinguíveis de copolímeros aleatório ou em bloco, mesmo em valores PDI que são inferiores a 1,7, ou mesmo inferiores a 1,5, até mesmo inferior a 1,3.

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

Polímeros com extremidades de cadeia altamente cristalinas podem ser seletivamente preparados de acordo com concretizações da invenção. Em aplicações de
35 elastômero, a redução da quantidade relativa de polímero que termina com bloco amorfo reduz o efeito de diluição intermolecular em regiões cristalinas. Esse resultado

pode ser obtido selecionando-se agentes de translado de cadeia e catalisadores que possuem uma resposta apropriada a hidrogênio ou outros agentes terminador de cadeia. Especificamente, se o catalisador que produz
5 polímero altamente cristalino for mais suscetível à terminação de cadeia (tal como mediante o uso de hidrogênio) do que o catalisador responsável em produzir o segmento polimérico menos cristalino (tal como através de maior incorporação de comonômero, regio-erro, ou
10 formação de polímero atático), então os segmentos polimérico altamente cristalino preferivelmente povoará as porções terminais do polímero. Não apenas os grupos com terminação resultantes são cristalinos, mas quando da terminação, o polímero altamente cristalino que forma o
15 local do catalisador fica novamente disponível para reiniciar a formação de polímero. O polímero inicialmente formado é, portanto, outro segmento polimérico altamente cristalino. Conseqüentemente, ambas as extremidades do copolímero em multibloco resultante são preferivelmente
20 altamente cristalinas.

Os interpolímeros de etileno/ α -olefina utilizados nas concretizações da invenção são preferivelmente interpolímeros de etileno com pelo menos uma α -olefina C_3 - C_{20} . Copolímeros de etileno e uma α -olefina C_3 - C_{20} são
25 especialmente preferidos. Os interpolímeros podem ainda compreender diolefina C_4 - C_{18} e/ou alquênilbenzeno. Comonômeros insaturados apropriados úteis para polimerização com etileno incluem, por exemplo, monômeros etilenicamente insaturados, dienos conjugados ou não-
30 conjugados, polienos, alquênilbenzenos, etc. Exemplos de tais comonômeros incluem α -olefinas C_3 - C_{20} tais como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno e similares. 1-buteno e 1-octeno são especialmente
35 preferidos. Outros monômeros incluem estireno, ou estirenos substituídos com alquila, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, e

naftênicos (ex: ciclopenteno, ciclohexeno, e cicloocteno).

Embora os interpolímeros de etileno/ α -olefina sejam polímeros preferidos, outros polímeros de etileno/ α -olefina podem também ser usados. Olefinas são usadas na presente invenção referem-se a uma família de compostos baseados em hidrocarboneto insaturado com pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono. Dependendo da seleção de catalisadores, qualquer olefina pode ser usada em concretizações da invenção. Preferivelmente, olefinas apropriadas são os compostos alifáticos e aromáticos C_3 - C_{20} contendo insaturação vinílica, bem como os compostos cíclicos, tal como o ciclobuteno, ciclopenteno, diciticlopentadieno e norborneno, inclusive, porém não limitado a, norborneno substituído na posição 5 e 6 com grupos hidrocarbila ou ciclohidrocarbila C_1 - C_{20} . São também incluídas as misturas de tais olefinas, bem como as misturas de tais olefinas com compostos de diolefina C_4 - C_{40} .

Exemplos de monômeros olefínicos incluem, porém não se restringem a propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, e 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4,6-dimetil-1-hepteno, 4-vinilciclohexeno, vinilciclohexano, norbornadieno, etilideno, norborneno, ciclopenteno, ciclohexeno, diciticlopentadieno, cicloocteno, dienos C_4 - C_{20} , inclusive, porém não limitado a 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, outras α -olefinas C_4 - C_{20} e similares. Em certas concretizações, a α -olefina é propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno ou uma combinação dos mesmos. Embora qualquer hidrocarboneto contendo um grupo vinila possa ser potencialmente utilizado nas concretizações da invenção, questões práticas tais como disponibilidade de monômero, custo e a capacidade de convenientemente remover monômero

não reagido do polímero resultante podem tornar-se mais problemáticas, à medida que o peso molecular do monômero tornar-se alto demais.

- Os processos de polimerização aqui descritos são bastante adequados para a produção de polímeros olefínicos compreendendo monômeros de monovinilideno aromáticos incluindo estireno, o-metil estireno, p-metil estireno, t-butilestireno, e similares. Em especial, os interpolímeros compreendendo etileno e estireno podem ser preparados seguindo-se os ensinamentos da presente invenção. Opcionalmente, os copolímeros compreendendo etileno, estireno e uma alfa-olefina C_3-C_{20} , opcionalmente compreendendo um dieno C_4-C_{20} , com propriedades melhoradas podem ser preparados.
- Monômeros de dieno não-conjugados apropriados podem ser um dieno de hidrocarboneto de cadeia linear, de cadeia ramificada ou cíclico tendo de 6 a 15 átomos de carbono. Exemplos de dienos não-conjugados apropriados incluem, porém não se restringem a dienos acíclicos de cadeia linear, tais como o 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, dienos acíclicos de cadeia ramificada, tais como o 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 3,7-dimetil-1,7-octadieno e isômeros mistos de dihidromiriceno e dihidroocineno, dienos alicíclicos de anel simples, tais como o 1,3-ciclopentadieno; 1,4-ciclohexadieno; 1,5-ciclooctadieno e 1,5-ciclododecadieno e dienos de anel múltiplo, alicíclicos fundidos e de anel ligado em ponte, tais como o tetrahydroindeno, tetrahydroindeno de metila, diciticlopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; alquênila, alquilideno, cicloalquênila e cicloalquilideno norbornenos, tais como o 5-metileno-2-norborneno (MNB); 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, e norbornadieno. Dos dienos tipicamente utilizados para preparar EPDMs, os dienos particularmente preferidos são 1,4-hexadieno (HD),

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

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

Devido ao fato de os polímeros contendo dieno compreenderem segmentos ou blocos alternados contendo
30 maiores ou menores quantidades do dieno (inclusive nenhum) e α -olefina (inclusive nenhuma), a quantidade total de dieno e de α -olefina pode ser reduzida sem perda de propriedades de polímero posteriores. Ou seja, devido ao fato de os monômeros de dieno e de α -olefina serem
35 preferencialmente incorporados a um único tipo de bloco de polímero em vez de uniformemente ou aleatoriamente em todo o polímero, eles são mais eficientemente utilizados

e, posteriormente, a densidade de reticulação do polímero pode ser melhor controlada. Tais elastômeros reticuláveis e os produtos curados possuem propriedades vantajosas, inclusive maior resistência à tração e melhor recuperação elástica.

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

Os interpolímeros de etileno/ α -olefina podem ser funcionalizados incorporando-se pelo menos um grupo funcional em sua estrutura polimérica. Grupos funcionais representativos podem incluir, por exemplo, ácidos carboxílicos mono e di-funcionais etilenicamente insaturados, anidridos de ácido carboxílico mono e di-funcionais etilenicamente insaturados, sais dos mesmos e ésteres dos mesmos. Tais grupos funcionais podem ser enxertados a um interpolímero de etileno/ α -olefina, ou pode ser copolimerizado com etileno e um comonômero

adicional opcional para formar um interpolímero de etileno, o comonômero funcional e opcionalmente outro(s) comonômero(s). Meios para enxertar grupos funcionais no polietileno são descritos, por exemplo, nas patentes
5 americanas Nos. 4.762.890, 4.927.888 e 4.950.541, cujas descrições foram aqui incorporadas por referência em sua totalidade. Um grupo funcional particularmente útil é o anidrido málico.

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

Fibras

Nas configurações da invenção, fibras contínuas produzidas de interpolímeros de etileno/ α -olefina com propriedades únicas são providas. Métodos para produzir
25 várias fibras dos interpolímeros de etileno/ α -olefina são divulgados no pedido de patente provisória U.S. série nº. 60/718.917, depositado em 16 de setembro de 2005, os conteúdos do qual são incorporados por referência aqui em sua totalidade. A densidade global dos copolímeros em
30 blocos para uso aqui é menor que cerca de 0,93 g/cm³, menor que cerca de 0,91 g/cm³ ou menor que cerca de 0,90 g/cm³.

Em certas configurações, as fibras contínuas são produzidas a partir de uma mistura de um interpolímero de
35 etileno/ α -olefina e pelo menos um outro polímero. O outro polímero pode ser um elastômero termoplástico, um polímero não elástico termoplástico ou uma combinação dos

mesmos (mistura polimérica). Em certas configurações, a fibra contínua é uma fibra composta de um interpolímero de etileno/ α -olefina e um elastômero termoplástico, uma fibra composta de um interpolímero de etileno/ α -olefina, e um não elastômero termoplástico ou uma fibra composta de um interpolímero de etileno/ α -olefina, um elastômero termoplástico e um polímero não elástico termoplástico. A fibra composta inclui, por exemplo, fibra de estrutura de núcleo-capa, fibra de estrutura lado a lado, fibra de estrutura de núcleo-capa excêntrica e assim por diante. Em algumas configurações, a malha tridimensional pode ser composta de fibras produzidas de um interpolímero de etileno/ α -olefina, e pelo menos de: 1. fibras produzidas a partir de um elastômero termoplástico, 2. fibras produzidas a partir de um polímero não elástico termoplástico ou 3. uma combinação de fibras produzidas a partir de elastômero termoplástico e fibras produzidas de não elastômero termoplástico.

Exemplos de um composto ou laminado (estrutura de ligação integral) da estrutura de malha composta de fibras de interpolímero de etileno/ α -olefina e fibras de polímero não elástico termoplástico incluem uma estrutura de sanduíche de uma camada de interpolímero de etileno/ α -olefina/camada de não elastômero/camada de elastômero de interpolímero de α -olefina, uma estrutura dupla de uma camada de interpolímero de etileno/ α -olefina/camada de não elastômero e uma estrutura composta de uma matriz de um interpolímero de etileno/ α -olefina contendo uma camada de não elastômero nela.

A estrutura de malha provida aqui pode ser um laminado ou um composto de várias estruturas de malha feitas de loops tendo diferentes tamanhos, diferentes deniers, diferentes composições, diferentes densidades e assim por diante como apropriadamente selecionadas, de modo a atender à propriedade desejada.

Quando presente, a quantidade do outro polímero nas fibras contínuas para uso aqui é menor que cerca de 90%,

cerca de 80%, cerca de 70%, cerca de 60%, cerca de 50%,
cerca de 40%, cerca de 30%, cerca de 20%, cerca de 10%,
cerca de 5% do peso total do polímero.

Elastômero termoplástico

5 Exemplos dos elastômeros termoplásticos incluem
elastômeros de poliéster, elastômeros de poliuretano e
elastômeros de poliamida. O elastômero de poliéster é
exemplificado por copolímeros em blocos de poliéster-éter
10 contendo um poliéster termoplástico como um segmento duro
e um polialquilenodiol como um segmento macio e
copolímeros em blocos de poliéster-éter contendo um
poliéster termoplástico como um segmento duro e um
poliéster graxo como um segmento macio. Exemplos
15 específicos do copolímero em blocos de poliéster-éter
incluem copolímeros em blocos terciários contendo pelo
menos um ácido dicarboxílico selecionado de ácidos
dicarboxílicos aromáticos tais como ácido tereftálico,
ácido isoftálico, ácido naftaleno 2,6-dicarboxílico,
ácido naftaleno 2,7-dicarboxílico e ácido difenil 4,4'-
20 dicarboxílico, ácidos dicarboxílicos alicíclicos tais
como ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácidos
dicarboxílicos alifáticos tais como ácido succínico,
ácido adípico, ácido sebácico e ácido dimérico e
derivados formadores de éster dos mesmos, pelo menos um
25 componente diol selecionado de dióis alifáticos tais como
1,4-butanodiol, etileno glicol, trimetileno glicol,
tetrametileno glicol, pentametileno glicol e hexametileno
glicol, dióis alicíclicos tais como 1,1-
ciclohexanodimetanol e 1,4-ciclohexanodimetanol e
30 derivados formadores de éster dos mesmos, e pelo menos um
membro selecionado de polialquileno dióis tendo um peso
molecular médio de cerca de 300-5000, tal como
polietileno glicol, polipropileno glicol,
politetrametileno glicol e copolímero de óxido de
35 etileno-óxido de propileno. Exemplos do copolímero em
blocos de poliéster-éter incluem copolímeros em blocos
terciários contendo pelo menos um membro cada dos ácidos

dicarboxílicos mencionados anteriormente, os dióis mencionados anteriormente e poliéster dióis tendo um peso molecular médio de cerca de 300-3000 (p.ex., polilactona). Em consideração à ligação térmica, 5 resistência à hidrólise, esticabilidade e resistência térmica, os copolímeros em blocos terciários compreendem ácido tereftálico e/ou ácido naftaleno 2,6-dicarboxílico como um ácido dicarboxílico; 1,4-butanodiol como um componente diol; e politetrametileno glicol como um 10 polialquilenol glicol ou polilactona como um poliéster diol. Em algumas configurações, um elastômero de poliéster contendo polisiloxano para segmento macio pode ser usado. Os elastômeros de poliéster mencionados anteriormente podem ser usados sozinhos ou em combinação. 15 Também, uma mistura ou um copolímero de um elastômero de poliéster e um componente não elastômero podem ser usados nas fibras contínuas para o loop randômico, em algumas configurações, nas estruturas em loop tridimensionais providas aqui. 20 Exemplos do elastômero de poliamida incluem copolímeros em blocos contendo nylon 6, nylon 66, nylon 610, nylon 612, nylon 11, nylon 12 ou um nylon de copolímero dos mesmos como um esqueleto para um segmento duro e pelo menos um polialquilenodiol tendo um peso molecular médio 25 de cerca de 300-5000, tal como polietileno glicol, polipropileno glicol, politetrametileno glicol ou copolímero de óxido de etileno-óxido de propileno como um segmento macio, que podem ser usados sozinhos ou em combinação. Também, uma mistura ou um copolímero de um 30 elastômero de poliamida e um componente não elastômero podem ser usados na fibra contínua. Um exemplo típico do elastômero de poliuretano é um elastômero de poliuretano preparado estendendo a cadeia de um pré-polímero tendo grupos isocianato em ambas 35 extremidades, o qual foi obtido reagindo (A) poliéter e/ou poliéster tendo um peso molecular médio numérico de 1000-6000 e tendo um grupo hidroxila no terminal e (B)

poliisocianato contendo um diisocianato orgânico como um componente principal, com (C) poliamina contendo diamina como um componente principal, em ou sem um solvente convencional (p.ex., dimetilformamida, dimetilacetamida).

5 Exemplos do poliéster e poliéter (A) incluem poliéster copolimerizado com adipato de polibutileno e polialquilenodióis tais como polietileno glicol, polipropileno glicol, politetrametileno glicol e copolímero de óxido de etileno-óxido de propileno tendo

10 um peso molecular médio de cerca de 1000-6000, preferivelmente 1300-5000; alguns exemplos de poliisocianato (B) incluem poliisocianato e isocianato convencionalmente conhecidos principalmente compostos de 4,4'-diisocianato de difenilmetano e acrescentado com uma

15 pequena quantidade de triisocianato conhecido etc. sob demanda; e exemplos de poliamina (C) incluem diaminas conhecidas tais como etileno diamina e 1,2-propileno diamina, acrescentadas com uma pequena quantidade de triamina ou tetramina sob demanda. Estes elastômeros de

20 poliuretano podem ser usados sozinhos ou em combinação. Em certas configurações, os elastômeros são elastômero de poliéster, elastômero de poliamida e elastômero de poliuretano os quais são obtidos por copolimerização em blocos de um poliéter glicol, poliéster glicol ou

25 policarbonato glicol tendo um peso molecular de 300-5000 como um segmento macio. Pelo uso de um elastômero termoplástico, a reprodução por refusão torna-se possível, facilitando o uso reciclado.

Em certas configurações, o ponto de fusão do elastômero

30 termoplástico para uso aqui é não menor que 170°C e não maior que 350°C, em outras configurações, não menor que 140°C e não maior que 300°C, em cuja faixa a durabilidade de resistência térmica pode ser satisfatoriamente mantida.

35 Quando presente, a quantidade de elastômero termoplástico nas fibras contínuas para uso aqui é menor que cerca de 90%, cerca de 80%, cerca de 70%, cerca de 60%, cerca de

60%, cerca de 50%, cerca de 40%, cerca de 30%, cerca de 20%, cerca de 10%, cerca de 5% do peso total do polímero.

Polímero não elástico termoplástico

Em certas configurações, um polímero não elástico
5 termoplástico opcionalmente usado com o interpolímero de etileno/ α -olefina como um material de partida para a fibra contínua é exemplificado por poliéster, poliamida, poliuretano e assim por diante.

A resina poliéster é exemplificada por tereftalato de
10 polietileno (PET), naftalato de polietileno (PEN), tereftalato de policiclohexilenodimetileno (PCHDT), naftalato de policiclohexilenodimetileno (PCHDN), tereftalato de polibutileno (PBT), naftalato de polibutileno (PBN), copolímeros dos mesmos e assim por
15 diante.

A resina de poliamida é exemplificada por policaprolactama (NY6), polihexametileno adipamida (NY66), polihexametileno sebacamida (NY6-10), copolímeros dos mesmos e assim por diante.

20 O ponto de fusão do não elastômero termoplástico a ser usado em certas configurações, está em uma faixa de cerca de 150°C a 350°C, em outras configurações, de cerca de 200°C a 300°C, em outras configurações, de 240°C a 300°C. Quando presente, a quantidade do polímero não elástico
25 termoplástico nas fibras contínuas para uso aqui é menor que cerca de 70%, cerca de 60%, cerca de 50%, cerca de 40%, cerca de 30%, cerca de 20%, cerca de 10%, cerca de 5% do peso total do polímero.

Aditivos

30 Opcionalmente, as estruturas de malha providas aqui podem conter pelo menos um aditivo com o propósito de melhorar e/ou controlar a processabilidade, aparência, propriedades físicas, químicas e/ou mecânicas das mesmas. Qualquer aditivo polimérico conhecido por uma pessoa de
35 experiência ordinária na técnica pode ser usado nas estruturas de malha de alcochoamento providas aqui. Exemplos não limitantes de aditivos adequados incluem

antioxidantes, estabilizantes de UV, corantes ou pigmentos, retardantes de chama, agentes antiestática, e combinações dos mesmos. A quantidade total dos aditivos pode variar de cerca de maior que 0 a cerca de 30%, de
5 cerca de 0,001% a cerca de 20%, de cerca de 0,01% a cerca de 20%, de cerca de 0,1% a cerca de 20%, de cerca de 1% a cerca de 15%, ou de cerca de 1% a cerca de 10% do peso total do polímero. Alguns aditivos poliméricos foram descritos em Zweifel Hans e outros, "Plastics Additives
10 Handbook" [Manual de Aditivos Plásticos], Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição (2001), que é incorporado aqui por referência em sua totalidade.

Ao formular as fibras contínuas providas aqui, é desejável que cada um dos aditivos seja compatível com o
15 interpolímero de etileno/ α -olefina usado aqui tal que os aditivos não separem fases do interpolímero de etileno/ α -olefina, particularmente em estado fundido. Em geral, a compatibilidade de um aditivo com o interpolímero de etileno/ α -olefina aumenta com a diminuição na diferença
20 entre seus parâmetros de solubilidade tais como parâmetros de solubilidade de Hildebrand. Alguns parâmetros de solubilidade de Hildebrand estão tabulados para solventes em: Barton, A.F.M., Handbook of Solubility and Other Cohesion Parameters [Manual de parâmetros de
25 solubilidade e outros de coesão], 2ª Edição, CRC Press, Boca Raton, FL (1991); para monômeros e polímeros representativos em Polymer Handbook [Manual de polímeros], 3ª Ed., J. Brandrup & E.H. Immergut, Eds John Wiley, NY, páginas 519-557 (1989); e para muitos
30 polímeros comercialmente disponíveis em Barton, A.F.M., Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters [Manual de parâmetros de interação polímero-líquido e parâmetros de solubilidade], CRC Press, Boca Raton, FL (1990), todos os quais são
35 incorporados aqui por referência. O parâmetro de solubilidade de Hildebrand para um copolímero pode ser calculado usando uma fração de volume ponderando os

parâmetros de solubilidade de Hildebrand individuais para cada monômero contendo o copolímero, como descrito para copolímeros binários em Barton A.F.M., Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, CRC Press, Boca Raton, página 12 (1990). A magnitude do parâmetro de solubilidade de Hildebrand para materiais poliméricos é também conhecida a ser fracamente dependente do peso molecular do polímero, como notado em Barton, páginas 446-448. Portanto, existirá uma faixa de peso molecular preferida para um dado interpolímero de etileno/ α -olefina, e a resistência adesiva pode ser adicionalmente controlada manipulando o peso molecular do interpolímero de etileno/ α -olefina ou os aditivos. Em algumas configurações, a diferença absoluta em parâmetro de solubilidade de Hildebrand entre o interpolímero de etileno/ α -olefina e um aditivo tal como o antioxidante cai dentro da faixa de maior que 0 a cerca de 10 MPa^{1/2}, cerca de 0,1 a cerca de 5 MPa^{1/2}, cerca de 0,5 a cerca de 4,0 MPa^{1/2}, ou cerca de 1 a cerca de 3,0 MPa^{1/2}.

O antioxidante ou um estabilizante para uso nas fibras contínuas providas aqui inclui qualquer antioxidante conhecido por uma pessoa de experiência ordinária na técnica. Exemplos não limitantes de antioxidantes adequados incluem antioxidantes baseados em amina tais como alquil difenilaminas, fenil- α -naftilamina, fenil- α -naftilamina substituída com alquila ou aralquila, p-fenileno diaminas alquiladas, tetrametildiaminodifenilamina e os similares; e compostos de fenóis impedidos tais como 2,6-di-t-butil-4-metilfenol; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxibenzil)benzeno; tetraquis[(metileno(3,5-di-t-butil-4-hidroxiidrocinamato)]metano (p.ex., IRGANOX[®] 1010, de Ciba Geigy, Nova York); octadecil-3,5-di-t-butil-4-hidroxicinamato (p.ex., IRGANOX[®] 1076, comercialmente disponível de Ciba Geigy), Cyanox[®] 1790, tris(2,4-ditert-butilfenil)fosfito (Irgafos 168), PEPQ (nome comercial de Sandoz Chemical) e combinações dos

mesmos. Quando usado, a quantidade do antioxidante na fibra contínua pode ser de cerca de maior que 0 a cerca de 10 por cento em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 5 por cento em peso, ou de cerca de 0,5 a cerca de 2 por cento em peso do peso total do interpolímero.

Em certas configurações, as estruturas de malha de alcochoamento divulgadas aqui contêm um estabilizante de UV que pode impedir ou reduzir a degradação da estrutura de malha por radiações UV. Qualquer estabilizante de UV conhecido por uma pessoa de experiência ordinária na técnica pode ser usado aqui. Exemplos não limitantes de estabilizantes de UV adequados incluem benzofenonas, benzotriazóis, aril ésteres, oxanilidas, ésteres acrílicos, formamidina negro de fumo, aminas impedidas, temperadores de níquel, aminas impedidas, antioxidantes fenólicos, sais metálicos, compostos de zinco e combinações dos mesmos. Quando usado, a quantidade do estabilizante de UV na composição pode ser de cerca de maior que 0 a cerca de 10 por cento em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 5 por cento em peso, ou de cerca de 0,5 a cerca de 2 por cento em peso do peso total do interpolímero.

Em configurações adicionais, as fibras contínuas para uso aqui opcionalmente contêm um corante ou pigmento que pode mudar a aparência da estrutura de malha aos olhos humanos. Qualquer corante ou pigmento conhecido por uma pessoa de experiência ordinária na técnica pode ser adicionado às fibras providas aqui. Exemplos não limitantes de corantes ou pigmentos adequados incluem pigmentos inorgânicos tais como óxidos metálicos tais como óxido de ferro, óxido de zinco, e dióxido de titânio, óxidos metálicos misturados, negro de fumo, pigmentos orgânicos tais como antraquinonas, antantronas, compostos azo e monoazo, arilamidas, benzimidazolonas, lagos BONA, dicetopirrólo-pirróis, dioxazinas, compostos diazo, compostos diarileto, flavantronas, indantronas, isoindolinonas, isoindolinas, complexos metálicos, sais

monoazo, naftóis, b-naftóis, naftol AS, lagos de naftol, perilenos, perinonas, ftalocianinas, pirantronas, quinacridonas, e quinoftalonas, e combinações dos mesmos. Exemplos adicionais de corantes ou pigmentos adequados incluem pigmentos inorgânicos tais como dióxido de titânio e negro de fumo, pigmentos de ftalocianina, e outros pigmentos orgânicos tais como IRGAZIN®, CROMOPHTAL®, MONASTRAL®, CINQUASIA®, IRGALITE®, ORASOL®, todos os quais estão disponíveis de Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY. Onde usado, a quantidade do corante ou pigmento na fibra pode ser de cerca de maior que 0 a cerca de 10 por cento em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 5 por cento em peso, ou de cerca de 0,5 a cerca de 2 por cento em peso do peso total do interpolímero. Onde usado, a quantidade do corante ou pigmento na estrutura de malha de alcochoamento pode ser de cerca de maior que 0 a cerca de 10 por cento em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 5 por cento em peso, ou de cerca de 0,25 a cerca de 2 por cento em peso do peso total da estrutura de malha de alcochoamento. Alguns corantes foram descritos em Zweifel e outros, "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª Edição, Capítulo 15, páginas 813-882 (2001), que é incorporado aqui por referência.

Métodos gerais para preparar uma estrutura de malha de alcochoamento

As estruturas de malha de alcochoamento providas aqui podem ser preparadas por qualquer método conhecido na técnica, exemplos de tais métodos são descritos nas patentes U.S. nºs 5.639.543 e 6.378.150, as quais são incorporadas aqui por referência.

Como mostrado na figura 8, uma estrutura de malha de alcochoamento exemplar provida aqui tem uma estrutura de loop randômico tridimensional 1 proporcionada por muitos loops 3 formados permitindo as fibras contínuas 2 de 100 denier ou acima, se enrolarem para permitir os respectivos loops entrarem em contato entre si em um

estado fundido e serem ligados termicamente na maioria dos pontos de contato 4. Mesmo quando uma grande tensão para causar deformação significativa é proporcionada, esta estrutura absorve a tensão com toda estrutura de

5 malha composta de loops randômicos tridimensionais integrados fundidos, se autodeformando; e uma vez que a tensão é aliviada, a resiliência de borracha do elastômero se manifesta por si própria para permitir a recuperação para o formato original da estrutura. Quando

10 uma estrutura de malha composta de fibras contínuas produzidas de um polímero não elástico conhecido é usada com um material de alcochoamento, a deformação plástica é desenvolvida e a recuperação não pode ser alcançada, resultando portanto em fraca durabilidade de resistência

15 térmica. Quando as fibras não são ligadas fundidas em pontos de contato, o formato não pode ser retido e a estrutura não muda integralmente seu formato, com o resultado que um fenômeno de fadiga ocorre devido à concentração de tensões, degradando portanto não

20 beneficemente a durabilidade e resistência à deformação. Em certas configurações, a ligação fundida é o estado onde todos os pontos de contato são ligados fundidos.

Um método exemplar para produzir uma estrutura de malha de alcochoamento é descrito na figura 9. O método inclui

25 as etapas de (a) aquecer um interpolímero de etileno/ α -olefina fundido, a uma temperatura de 10°C-80°C mais alta que o ponto de fusão do interpolímero em uma extrusora de fundido típica (b) descarregar o interpolímero fundido na direção para baixo a partir de um bico (5) com vários

30 orifícios para formar loops permitindo as fibras caírem naturalmente. O interpolímero pode ser usado em combinação com um elastômero termoplástico, polímero não elástico termoplástico ou uma combinação dos mesmos, como a ocasião demandar. A distância entre a superfície do

35 bico e transportadores de coleta (7) instalados em uma unidade de resfriamento para solidificar as fibras, viscosidade do fundido do interpolímero, diâmetro do

orifício e a quantidade a ser descarregada são os elementos que decidem o diâmetro do loop e fineza das fibras. Loops (3) são formados retendo e permitindo as fibras fundidas fornecidas (2) residirem entre um par de

5 conjuntos de transportadores de coleta em uma unidade de resfriamento (6) (a distância entre eles sendo ajustável), trazendo os loops assim formados em contato entre si ajustando a distância entre os orifícios para esta finalidade tal que os loops em contato sejam ligados

10 termicamente à medida que eles formem uma estrutura de loop randômico tridimensional. Então, as fibras contínuas, onde pontos de contato foram ligados termicamente à medida que os loops formaram uma estrutura de loop randômico tridimensional, são continuamente

15 levadas para dentro de uma unidade de resfriamento para solidificação para proporcionar uma estrutura de malha. Depois disso, a estrutura é cortada em um comprimento e formato desejados e processada em um laminado à medida do necessário para uso como um material de alcochoamento. O

20 método é caracterizado em que um interpolímero é fundido e aquecido a uma temperatura de 10°C - 80°C mais alta que o ponto de fusão do interpolímero e entregue na direção para baixo em um estado fundido a partir de um bico tendo vários orifícios. Quando o interpolímero é descarregado a

25 uma temperatura menor que 10°C mais alta que o ponto de fusão, a fibra entregue se torna fria e menos fluídica para resultar em ligação térmica insuficiente dos pontos de contato das fibras.

As propriedades, tais como, o diâmetro do loop e fineza

30 das fibras constituindo a estrutura de malha de alcochoamento providas aqui dependem da distância entre a superfície do bico e o transportador de coleta instalado em uma unidade de resfriamento para solidificar o interpolímero, viscosidade do fundido do interpolímero,

35 diâmetro do orifício e a quantidade do interpolímero a ser entregue a partir dele. Por exemplo, uma quantidade diminuída do interpolímero pode ser entregue e uma

viscosidade de fundido mais baixa com a entrega resulta em fineza menor das fibras e menor diâmetro médio de loop do loop randômico. Ao contrário, uma distância encurtada entre a superfície do bico e o transportador de coleta
5 instalado na unidade de resfriamento para solidificar o interpolímero resulta em uma fineza ligeiramente maior da fibra e um diâmetro médio de loop maior do loop randômico. Estas condições em combinação permitem a fineza desejável das fibras contínuas de 100 denier a
10 100000 denier e um diâmetro médio do loop randômico de não mais que 100 mm, 10-50 ou 2-25 mm. Ajustando a distância até o transportador mencionado anteriormente, a espessura da estrutura pode ser controlada enquanto a estrutura de malha ligada termicamente está em um estado
15 fundido e uma estrutura tendo uma espessura desejável e superfície plana formada pelos transportadores pode ser obtida. A velocidade muito grande do transportador resulta em falha em ligar termicamente os pontos de contato, uma vez que o resfriamento prossegue antes da
20 ligação térmica. Por outro lado, a velocidade muito lenta pode provocar densidade mais alta resultando de inchamento excessivamente longo do material fundido. Em algumas configurações a distância até o transportador e a velocidade do transportador devem ser selecionadas tal
25 que a densidade aparente desejada de 0,005-0,1 g/cm³ ou 0,01-0,05 g/cm³ possa ser conseguida.

Usos da estrutura de malha

A estrutura de malha provida aqui é usada em várias aplicações de alcochoamento conhecidas na técnica,
30 incluindo, mas não limitadas a enchimento para uma camada superficial, um material de alcochoamento de camada intermediária, para uso em assentos de veículo, assentos de veículos marítimos, camas, sofás, cadeiras, e móveis. Quando a estrutura de malha provida aqui é usada como um
35 material de alcochoamento, o polímero a ser usado, fineza, diâmetro de loop e densidade aparente devem ser selecionados dependendo do propósito de uso e onde ele

deve ser usado. Por exemplo, quando a estrutura é usada para um enchimento para uma camada superficial, densidade baixa, fineza pequena e diâmetro pequeno de loop são desejáveis de modo a impor um toque macio, imersão e
5 expansão adequadas com tensão; quando usada como um material de alcochoamento de camada intermediária, densidade média, fineza grande e diâmetro de loop um pouco grande são desejáveis para diminuir a vibração de ressonância, o que por sua vez melhora a retenção de
10 formato com o auxílio de dureza adequada e mudança linear em histerese sob compressão e manter durabilidade. Em adição, a estrutura da presente invenção pode ser usada para assentos de veículo, assentos de veículos marítimos, camas, cadeiras, móveis e assim por diante com a formação
15 da estrutura em um formato adequado com o uso de um molde etc. até o grau em que a estrutura tridimensional não seja prejudicada, e cobrindo a mesma com um envoltório externo.

Também é possível usar a estrutura junto com outros
20 materiais de alcochoamento, tais como material de alcochoamento endurecido ou tecido não trançado feito de um conjunto de fibras curtas, para conseguir que a propriedade desejada atenda ao uso desejado. Adicionalmente, acabamento à prova de chama, acabamento
25 inseticida-antimicrobiano, resistência a calor e água, repelência de óleo, cor, fragrância e assim por diante podem ser impostos durante um estágio opcional a partir da preparação do polímero para processamento do mesmo em um artigo moldado.

30 Os exemplos seguintes são apresentados para exemplificar configurações da invenção, mas não são intencionados a limitar a invenção às configurações específicas registradas. A menos que indicado ao contrário, todas as partes e porcentagens são em peso. Todos os valores
35 numéricos são aproximados. Quando faixas numéricas são dadas, deve ser entendido que configurações fora das faixas declaradas ainda podem cair dentro do escopo da

invenção. Detalhes específicos descritos em cada exemplo não devem ser interpretados como características necessárias da invenção.

EXEMPLOS

5 Métodos de Teste

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

Método GPG para as Amostras 1-4 e A-C

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

20 Um sistema Symyx Rapid GPC é usado para determinar os dados de peso molecular para cada amostra. Uma bomba Gilson 350 ajustada a uma taxa de escoamento de 2,0 ml/min é usada para bombear 1,2-diclorobenzeno purgado com hélio estabilizado com 300 ppm de Ionol como fase
25 móvel através de três colunas Plgel de 10 micrômetros (μm) Mista B 300mm x 7,5 mm colocadas em série e aquecidas até 160°C. Um detector Polymer Labs ELS 1000 é utilizado com o Evaporador ajustado em 250°C, o Nebulizado é ajustado em 165°C e a taxa de fluxo de
30 nitrogênio ajustada em 1,8 SLM a uma pressão de 60-80 psi (400-600 kPa) N_2 . As amostras de polímero são aquecidas até 160°C e cada amostra injetada num laço de 250 μl utilizando o robô de manueio de líquido e uma agulha aquecida. São utilizadas análise em série das amostras de
35 polímero utilizando dois laços ligados e injeções de sobreposição. Os dados de amostra são coletados e analisados utilizando-se Software Symyx EpochTM. Os picos

são manualmente integrados e as informações sobre peso molecular reportadas não corrigidas contra uma curva de calibração padrão de poliestireno.

Método CRYSTAF Padrão

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

20 Deformação Permanente à Compressão

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

30 Densidade

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

Módulo de Flexão/Secante/Módulo de Armazenamento

As amostras são moldadas por compressão utilizando ASTM

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

Propriedades Ópticas

- 5 As películas com 0,4mm de espessura são moldadas por compressão utilizando uma prensa quente (Carver Modelo #4095-4PR1001R). As pelotas são colocadas entre folhas de politetrafluoroetileno, aquecidas até 190°C a 55 psi (380 kPa) durante 3 minutos, seguido de 1,3 MPa durante 3
- 10 minutos, e então 2,6 MPa durante 3 minutos. A película é então resfriada na prensa com água corrente fria a 1,3 MPa durante 1 minuto. As películas moldadas por compressão são usadas para medições ópticas, comportamento de tração, recuperação e relaxamento de tensão.
- 15 A transparência é medida utilizando um BYK Gardner Haze-gard conforme especificado em ASTM D 1746.
- O brilho a 45° é medido utilizando um Medidor de Brilho Microgloss 45° da BYK Garner conforme especificado em ASTM D-2457.
- 20 A opacidade interna é medida utilizando um BYK Gardner Haze-gard baseado no Procedimento A de ASTM D 1003. Óleo mineral é aplicado à superfície da película para remover riscos superficiais.

Propriedades Mecânicas - Tração, Histerese e Ruptura

- 25 O comportamento tensão-deformação em tensão uniaxial é medido utilizando amostras de microtração segundo ASTM D 1708. As amostras são distendidas com um Instron a 500% min⁻¹ a 21°C. A resistência à tração e alongamento na ruptura são reportados de uma média de 5 amostras.
- 30 A histerese a 100% e 300% é determinada a partir de carga cíclica até 100% e 300% de deformações utilizando amostras de microtração ASTM D 1708 com um instrumento InstronTM. A amostra é carregada e descarregada a 267 min⁻¹ durante 3 ciclos a 21°C. Os experimentos cíclicos a
- 35 300% e 80°C são conduzidos utilizando uma câmara ambiental. No experimento a 80°C, a amostra é deixada equilibrar durante 45 minutos à temperatura de teste

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

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

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

O relaxamento de tensão é medido a uma deformação de 50 por cento e 37°C durante 12 horas utilizando um instrumento INSTRONTM equipado com uma câmara ambiental.

A geometria de calibração foi de 76 mm x 25 mm x 0,4 mm. Após equilibrar a 37°C durante 45 minutos na câmara ambiental, a amostra foi distendida até 50% de deformação a 333%min⁻¹. A tensão foi registrada como função de tempo durante 12 horas. O relaxamento de tensão percentual após 12 horas foi calculado utilizando a fórmula:

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

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

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

TMA

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

DMA

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

Uma placa de 1,5mm é prensada e cortada numa barra de dimensões 32x12mm. A amostra é fixada em ambas as extremidades entre fixações separadas em 10mm (separação de pega ΔL) e submetida a sucessivas etapas de temperatura de -100°C a 200°C (5°C por etapa). Em cada temperatura, o módulo de torsão G' é medido numa frequência angular de 10 rad/s, a amplitude de deformação sendo mantida entre 0,1 por cento e 4 por cento para garantir que o torque seja suficiente e que a medição permaneça no regime linear.

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

Índice de Fusão

O índice de fusão, ou I_2 , é medido de acordo com ASTM D 1238, Condição 190°C/2,16 kg. O índice de fusão, ou I_{10} , é também medido de acordo com ASTM D 1238, Condição
5 190°C/10 kg.

ATREF

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

Análise ^{13}C NMR

25 As amostras são preparadas adicionando-se aproximadamente 3g de uma mistura 50/50 de tetracloroetano- d_2 /ortodiclorobenzeno a uma amostra de 0,4 g num tubo NMR 10mm. As amostras são dissolvidas e homogeneizadas aquecendo-se o tubo e seu conteúdo até 150°C. Os dados
30 são coletados utilizando um espectrômetro JEOL ECLIPSETM 400 MHz ou um espectrômetro Varian Unity PLUSTM 400 MHz, correspondendo a uma frequência de ressonância ^{13}C de 100,5 MHz. Os dados são adquiridos utilizando 4000 transientes por arquivo de dados com um retardo de
35 repetição de pulso de 6 segundos. Para obter sinal-ruído mínimo para análise quantitativa, os arquivos de dados múltiplos são adicionados. A largura espectral é de

25.000 Hz com um tamanho de arquivo mínimo de pontos de dados de 32K. As amostras são analisadas a 130°C numa sonda de banda larga de 10mm. A incorporação de comonômero é determinada utilizando um método tríade
5 Randall (Randall, J.C.; JMS-Rev.Macromol.Chem.Phys., C29, 201-317 (1989) aqui incorporado por referência em sua totalidade.

Fracionamento de Polímero através de TREF

O fracionamento TREF em larga escala é conduzido
10 dissolvendo-se 15-20g de polímero em 2 litros de 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) agitando-se por 4 horas a 160°C. A solução de polímero é forçada com 15 psig (100 kPa) de nitrogênio numa coluna de aço de 3 polegadas por 4 pés (7,6cm x 12 cm) carregada com uma mistura 60:40 (v:v) de
15 glóbulos de vidro esféricos de qualidade técnica de malha 30-40 (600-425 μ m) (da Potters Industries, HC 30 Box 20, Brownwood, TX, 76801) e uma esfera de fio cortado em aço inoxidável com 0,028"diâmetro (0,7mm) (da Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY 14120). A coluna
20 foi imersa numa camisa de óleo termicamente controlada, ajustada inicialmente em 160°C. A coluna é primeiramente resfriada balisticamente em até 125°C, e então lentamente resfriada para 20°C a 0,04°C por minuto e mantida durante 1 hora. TCB fresco é introduzido a cerca de 65 ml/min
25 enquanto a temperatura é aumentada em 0,167°C por minuto. Porções de eluente de aproximadamente 2000 ml da coluna TREF preparatória são coletadas num coletor de fração aquecida com 16 estações. O polímero é concentrado em cada fração utilizando um evaporador rotativo até que
30 permaneça cerca de 50 a 100 ml da solução de polímero. As soluções concentradas são deixadas repousar da noite para o dia antes da adição de metanol excedente, filtração e enxágüe (aprox.300-500 ml de metanol incluindo o enxágüe final). A etapa de filtração é realizada numa estação de
35 filtração de 3 posições assistida por vácuo utilizando papel de filtro revestido com 5,0 μ m de politetrafluoroetileno (da Osmonics Inc., Cat.#

Z50WP04750). As frações filtradas são secadas da noite para o dia num forno a vácuo a 60°C e pesadas numa balança analítica antes de teste adicional.

Resistência de Fundido

- 5 A Resistência de Fundido (MS) é medida utilizando-se um reômetro capilar ajustado a uma matriz 20:1 com diâmetro de 2,1mm com um ângulo de entrada de aproximadamente 45 graus. Após equilibrar as amostras a 190°C durante 10 minutos, o pistão é operado a uma velocidade de 1
- 10 polegada/minuto (2,54 cm/minuto). A temperatura padrão de teste é de 190°C. A amostra é puxada uniaxialmente para um conjunto de espaços de aceleração localizados 100mm abaixo da matriz com uma aceleração de 2,4mm/seg². A força de tração necessária é registrada como função da
- 15 velocidade de compensação dos cilindros de compressão. A força de tração máxima obtida durante o teste é definida como a resistência de fundido. No caso de fundido de polímero exibindo ressonância de tração, a força de tração antes do início da ressonância de tração foi
- 20 considerada como resistência de fundido. A resistência de fundido é registrada em centiNewtons ("cN").

Catalisadores

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

MMAO refere-se a metilalumoxano modificado, um

metilalumoxano modificado com triisobutilalumínio comercializado pela Akzo Nobel Corporation.

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

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

b) Preparação de dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenileno)(1-(N-(1-metiletil)imino)metil)(2-oxoil)zircônio
 15 Uma solução de (1-metiletil)(2-hidroxi-3,5-di(t-butil)fenil)imina (605mg, 2,2 mmol) em 5 ml de tolueno é lentamente adicionada a uma solução de $Zr(CH_2Ph)_4$ (500 mg, 1,1 mmol) em 50 ml de tolueno. A solução amarelo-
 20 escura resultante é agitada durante 30 minutos. O solvente é removido sob pressão reduzida para dar o produto desejado na forma de um sólido marrom-avermelhado.

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

a) Preparação de (1-(20metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imina
 25 2-metilciclohexilamina (8,44 ml, 64,0 mmol) é dissolvida em metanol (90 ml) e di-t-butilsalicilaldeído (10,00g, 42,67 mmol) é adicionado. A mistura de reação é agitada durante três horas e então resfriada até $-25^\circ C$ durante
 30 12 horas. O precipitado sólido amarelo resultante é coletado por filtração e lavado com metanol frio (2 x 15 ml) e então secado sob pressão reduzida. O rendimento é de 11,17 g de um sólido amarelo. 1H NMR é compatível com o produto desejado como uma mistura de isômeros.

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

- Uma solução de bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imina (7,63g, 23,2 mmol) em 200 ml de tolueno é lentamente adicionada a uma solução de $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (5,28g, 11,6 mmol) em 600 ml de tolueno. A
- 5 solução amarelo-escura resultante é agitada durante 1 hora a 25°C. A solução é diluída com 680 ml de tolueno para dar uma solução com uma concentração de 0,00783M.
- Cocatalisador 1. Uma mistura de sais de tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(alquil C_{14-18})amônio (adiante designado borato de armênio),
- 10 preparada através de reação de uma trialkilamina de cadeia longa (ARMEENTMM2HT, da Akzo Nobel, Inc.), HCl e $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, substancialmente conforme descrito em USP 5.919.9883, Ex. 2.
- 15 Cocatalisador 2 - Sal de bis(tris(pentafluorofenil)-alumano)-2-undecilimidazolidina de C_{14-18} alquildimetilamônio misto, preparado de acordo com USP 6.395.671, Ex. 16.
- Agentes de Translado. Os agentes de traslado empregados
- 20 incluem dietilzinco (DEZ, SA1), di(i-butil)zinco (SA2), di(n-hexil)zinco (SA3), trietilalumínio (TEA, SA4), trioctilalumínio (SA5), trietilgálio (SA6), i-butilalumínio bis(dimetil(t-butil)siloxano) (SA7), i-butilalumínio bis(di(trimetilsilil)amida) (SA8),
- 25 di(piridina-2-metóxido)de n-octilalumínio (SA9), bis(n-octadecil)i-butilalumínio (SA10), i-butilalumínio bis(di(n-pentil)amida) (SA11), bis(2,6-di-t-butilfenóxido)de n-octilalumínio (SA12), n-octilalumínio di(etil(1-naftil)amida) (SA13), bis(t-butildimetilsilóxido)de etilalumínio (SA14), etilalumínio di(bis(trimetilsilil)amida) (SA15), etilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) (SA16), n-octilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azaciclohetanoamida) (SA17), bis(dimetil(t-butil)silóxido de n-octilalumínio (SA18), (2,6-difenilfenóxido) de
- 35 etilzinco (SA19) e (t-butóxido) de etilzinco (SA20).
- Exemplos 1-4, Comparativo A-C

Condições Gerais de Polimerização Paralela de Alta Produtividade

As polimerizações são conduzidas utilizando um reator de polimerização paralela de alta produtividade (PPR) da Symyx Technologies, Inc. e operado substancialmente de acordo com USP's 6.248.540, 6.030.917, 6.362.309, 6.306.658 e 6.316.663. As copolimerizações de etileno são conduzidas a 130°C e 200 psi (1,4 MPa) com etileno sob demanda utilizando 1,2 equivalentes de cocatalisador 1 com base no catalisador total utilizado (1,1 equivalentes quando MMAO está presente). Uma série de polimerizações são conduzidas num reator de pressão paralelo (PPR) contendo 48 células individuais de reator numa série de 6x8 que são equipados com um tubo de vidro pré-pesado. O volume de trabalho em cada célula de reator é de 6000 µl. Cada célula tem pressão e temperatura controlados com agitação provida por palhetas de agitação individuais. O gás de monômero e gás de resfriamento rápido são injetados diretamente na unidade PPR e controlados por válvulas automáticas. Os reagentes líquidos são roboticamente adicionados em cada célula de reator através de seringas e o solvente do reservatório é alcano misto. A ordem de adição é solvente de alcanos mistos (4ml), etileno, comonômero de 1-octeno (1ml), cocatalisador 1 ou mistura de cocatalisador 1/MMAO, agente de translado e catalisador ou mistura de catalisador. Quando uma mistura de cocatalisador 1 e MMAO ou uma mistura de dois catalisadores é utilizada, os reagentes são premisturados num frasco pequeno imediatamente antes da adição ao reator. Quando um reagente é omitido num experimento, a ordem de adição acima é mantida. As polimerizações são conduzidas por aproximadamente 1-2 minutos, até que os consumos predeterminados de etileno sejam alcançados. Após resfriamento rápido com CO, os reatores são resfriados e os tubos de vidro descarregados. Os tubos são transferidos para uma unidade de centrífuga/secagem a

vácuo e secados durante 12 horas a 60°C. Os tubos contendo polímero seco são pesados e a diferença entre esse peso o peso vazio dá o rendimento líquido do polímero. Os resultados estão contidos na Tabela 2. Na

5 Tabela 2 e em outra parte do pedido, os compostos comparativos são indicados com um asterisco (*).

Os Exemplos 1-4 demonstram a síntese de copolímero lineares em bloco através da presente invenção conforme evidenciado pela formação de um copolímero de MWD muito

10 estreito, essencialmente monomodal quando DEZ está presente e de um produto de distribuição de peso molecular amplo, bimodal (uma mistura de polímeros produzidos separadamente) na ausência de DEZ. Devido ao

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

Tabela 1

Ex.	Cat. (A1) (μmol)	Cat. (B1) (μmol)	Cocat (μmol)	MMAO (μmol)	Agente de translado (μmol)	Rendimento (g)	Mn	Mw/Mn	hexilas ¹
A*	0.06	-	0.066	0.3	-	0.1363	300502	3.32	-
B*	-	0.1	0.110	0.5	-	0.1581	36957	1.22	2.5
C*	0.06	0.1	0.176	0.8	-	0.2038	45526	5.30 ²	5.5
1	0.06	0.1	0.192	-	DEZ (8.0)	0.1974	28715	1.19	4.8
2	0.06	0.1	0.192	-	DEZ (80.0)	0.1468	2161	1.12	14.4
3	0.06	0.1	0.192	-	TEA (8.0)	0.208	22675	1.71	4.6
4	0.06	0.1	0.192	-	TEA (80.0)	0.1879	3338	1.54	9.4

¹ teor de cadeia C₆ ou maior por 1000 carbonos

² distribuição de peso molecular bimodal

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

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

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

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

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

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

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

A curva DSC para o Exemplo Comparativo B* mostra um ponto

de fusão de 129,8°C (T_m) com um calor de fusão de 237,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 82,4°C com uma área de pico de 83,7 por cento. Ambos valores são compatíveis com uma resina cuja
 5 densidade é alta. A diferença entre o DSC T_m e TCrystaf é de 47,4°C.

A curva DSC para o Exemplo Comparativo C* mostra um ponto de fusão de 125,3°C (T_m) com um calor de fusão de 143,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais
 10 alto a 81,8°C com uma área de pico de 34,7 por cento, bem como um pico cristalino mais baixo a 52,4°C. A separação entre os dois picos é compatível com a presença de um polímero de alta cristalinidade e de baixa cristalinidade. A diferença entre DSC T_m e TCrystaf é de
 15 43,5°C.

Exemplos 5-19 - Exemplos Comparativos D*-F*, Polimerização em Solução Contínua, Catalisador Al/B₂+DEZ
 As polimerizações em solução contínua são conduzidas num reator autoclave controlado por computador equipado com
 20 um agitador interno. Solvente de alcanos mistos purificado (ISOPARTM da Exxon Mobil Chemical Company), etileno a 2,70 libras/hora (1,22 kg/hora), 1-octeno, e hidrogênio (se utilizado) são supridos para um reator de 3,8L equipado com uma camisa para controle de temperatura
 25 e um termopar interno. A alimentação de solvente ao reator é medida através de um controlador de massa-fluxo. Uma bomba diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e a pressão ao reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral é tomada para
 30 prover fluxos de jato para as linhas de injeção de catalisador e cocatalisador 1 e para o agitador do reator. Esses fluxos são medidos através de medidores de fluxo de massa Micro-Motion e controlados através de válvulas de controle ou através de ajuste manual de
 35 válvulas de agulha. O solvente restante é combinado com 1-octeno, etileno, e hidrogênio (quando utilizado) e alimentado ao reator. Um controlador de fluxo de massa é

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

Tabela 2
Detalhes de Processo para Preparação de polímeros representativos

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

* Exemplo Comparativo, não exemplo da invenção

¹ padrão cm³/min

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

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

⁴ razão molar no reator

⁵ taxa de produção de polímero

⁶ porcentagem em peso de conversão de etileno no reator

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

Tabela 3
Propriedades de Polímeros Representativos

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

*Exemplo Comparativo, não exemplo da invenção

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

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

por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 74,1°C.

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

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

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

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

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

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

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

- A curva DSC para o polímero do Exemplo 19 mostra um pico com um ponto de fusão de $124,8^{\circ}\text{C}$ (T_m) com um calor de fusão de $174,8 \text{ J/g}$. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a $79,9^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de 87,9 por cento. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} é de $45,0^{\circ}\text{C}$.
- A curva DSC para o polímero do Exemplo Comparativo D* mostra um pico com um ponto de fusão de $37,3^{\circ}\text{C}$ (T_m) com um calor de fusão de $31,6 \text{ J/g}$. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a $30,0^{\circ}\text{C}$. Esses dois valores são compatíveis com uma resina cuja densidade é baixa. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} é de $7,3^{\circ}\text{C}$.
- A curva DSC para o polímero do Exemplo Comparativo E* mostra um pico com um ponto de fusão de $124,0^{\circ}\text{C}$ (T_m) com um calor de fusão de $179,3 \text{ J/g}$. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a $79,3^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de 94,6 por cento. Esses dois valores são compatíveis com uma resina cuja densidade é alta. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} é de $44,6^{\circ}\text{C}$.
- A curva DSC para o polímero do Exemplo Comparativo F* mostra um pico com um ponto de fusão de $124,8^{\circ}\text{C}$ (T_m) com um calor de fusão de $90,4 \text{ J/g}$. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a $77,6^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de 19,5 por cento. A separação entre os dois picos é compatível com a presença tanto de polímero de alta cristalinidade como de um polímero de baixa cristalinidade. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} é de $47,2^{\circ}\text{C}$.

Teste de Propriedade Física

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

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

Tabela 4

15 Propriedades Mecânicas a alta temperatura

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

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

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

particularmente útil em aplicações de elastômero tal como em formulações adesivas sensíveis à pressão.

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

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

Tabela 5
Propriedades Mecânicas a Temperatura Ambiente

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

¹ Testado a 51 cm/minuto

² Medido a 38°C durante 12 horas

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

A resistência à ruptura, medida pela resistência a ruptura com entalhe por tração dos polímeros da invenção é geralmente de 1000 mJ ou maior, conforme mostra a Tabela 6. A resistência à tração para os polímeros da invenção pode ser tão alta quanto 3000 mJ, ou ainda tão alta quanto 5000 mJ. Os polímeros comparativos geralmente possuem resistências à tração não superiores a 750 mJ.

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

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

significa que o polímero retém melhor sua força em aplicações tais como fraldas e outros vestuários onde se deseja retenção de propriedades elásticas em longos períodos de tempo a temperaturas corporais.

5 Teste Óptico

Tabela 6

Propriedades Ópticas de Polímero

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

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

Extração de Copolímeros em Multibloco

Os estudos de extração dos polímeros dos Exemplos 5, 7 e Exemplo Comparativo E* são conduzidos. Nos experimentos, a amostra de polímero é pesada dedal de extração de frita de vidro e adaptado a um extrator do tipo Kumagawa. O extrator com a amostra é purgado com nitrogênio, e um

frasco de fundo redondo de 500 ml é carregado com 350 ml de dietil éter. O frasco é então adaptado ao extrator. O éter é aquecido durante a agitação. O tempo é anotado quando o éter começa a condensar no dedal, e a extração é deixada prosseguir sob nitrogênio durante 24 horas. Neste momento, o aquecimento é interrompido e a solução deixada esfriar. Qualquer éter remanescente no extrator é retornado para o frasco. O éter no frasco é evaporado sob vácuo à temperatura ambiente, e os sólidos resultantes são purgados a seco com nitrogênio. Qualquer resíduo é transferido para um frasco pesado utilizando lavagens sucessivas com hexano. As lavagens combinadas de hexano são então evaporadas com outra purga de nitrogênio, e o resíduo secado sob vácuo da noite para o dia a 40°C.

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

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

Tabela 7

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

¹ Determinado por ¹³C NMR

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

Polimerizações em solução contínuas são executadas em um reator bem misturado controlado por computador. Solvente de alcanos misturados purificado (Isopar® E disponível de ExxonMobil Chemical Company), etileno, 1-octeno, e hidrogênio (onde usado) são combinados e alimentados a um reator de 27 galões. As alimentações para o reator são medidas por controladores de fluxo de massa. A temperatura da corrente de alimentação é controlada pelo uso de um trocador de calor resfriado com glicol antes de entrar no reator. As soluções de componente catalisador são medidas usando bombas e medidores de fluxo de massa. O reator é operado cheio de líquido em pressão de aproximadamente 550 psig. Ao sair do reator, água e aditivo são injetados na solução polimérica. A água hidrolisa os catalisadores, e termina as reações de polimerização. A solução pós-reator é então aquecida em preparação para uma desvolatilização de dois estágios. O solvente e monômeros não reagidos são removidos durante o processo de desvolatilização. O fundido polimérico é bombeado até uma matriz para corte de pellet subaquático. Detalhes e resultados do processo estão contidos na Tabela 8. Propriedades selecionadas de polímero são providas na Tabela 9.

Tabela 8: Condições de polimerização para os polímeros 19A-J

	C ₂ H ₄ Ex lb/h	C ₈ H ₁₆ lb/h	Solv. lb/h	H ₂ sccm ¹	T °C	Conc. Cat. A1 ² ppm	Fluxo Cat. A1 lb/h	Conc. Cat. B2 ³ ppm	Fluxo Cat. B2 lb/h	Conc. DEZ %p	Fluxo DEZ lb/h	Conc. Cocat. 1 ppm	Fluxo Cocat. 1 lb/h	Conc. Cocat. 2 ppm	Fluxo Cocat. 2 lb/h	[Zn] no polím. ppm
19A	55,29	32,03	323,03	101	120	600	0,25	200	0,42	3,0	0,70	4500	0,65	525	0,33	248
19B	53,95	28,96	325,3	577	120	600	0,25	200	0,55	3,0	0,24	4500	0,63	525	0,11	90
19C	55,53	30,97	324,37	550	120	600	0,216	200	0,609	3,0	0,69	4500	0,61	525	0,33	246
19D	54,83	30,58	326,33	60	120	600	0,22	200	0,63	3,0	1,39	4500	0,66	525	0,66	491
19E	54,95	31,73	236,75	251	120	600	0,21	200	0,61	3,0	1,04	4500	0,64	525	0,49	368
19F	50,43	34,80	330,33	124	120	600	0,20	200	0,60	3,0	0,74	4500	0,52	525	0,35	257
19G	50,25	33,08	325,61	188	120	600	0,19	200	0,59	3,0	0,54	4500	0,51	525	0,16	194
19H	50,15	34,87	318,17	58	120	600	0,21	200	0,66	3,0	0,70	4500	0,52	525	0,70	259
19I	55,02	34,02	333,59	53	120	600	0,44	200	0,74	3,0	1,72	4500	0,70	525	1,65	600
19J	7,46	9,04	50,6	47	120	150	0,22	76,7	0,36	0,5	0,19	-	-	-	-	-

¹ standard em cm³/min

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

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

⁴ ppm em produto final calculado por balanço de massa

Tabela 8 (cont.): Condições de polimerização adicionais para os polímeros 19A-J

Exemplo	Taxa de polímero ⁵ lb/h	Conversão ⁶ % em peso	Polímero % em peso	Eficiência ⁷
19A	83,94	88,0	17,28	297
19B	80,72	88,1	17,2	295
19C	84,13	88,9	17,16	293
19D	82,56	88,1	17,07	280
19E	84,11	88,4	17,43	288
19F	85,31	87,5	17,09	319
19G	83,72	87,5	17,34	333
19H	83,21	88,0	17,46	312
19I	86,63	88,0	17,6	275
19J	-	-	-	-

⁵ taxa de produção de polímero

⁶ porcentagem em peso de conversão de etileno no reator

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

Tabela 9: Propriedades físicas do polímero

Ex. de Polímero n°.	Dens. (g/cm ³)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	Mw	Mn	Mw/Mn	Calor de fusão (J/g)	Tm (°C)	Tc TcrisTaf (°C)	Tm - TcrisTaf (°C)	Área de pico de CRYSTAF (% p)
19G	0,8649	0,9	6,4	7,1	135000	64800	2,1	26	120	92	30	90
19H	0,8654	1,0	7,0	7,1	131600	66900	2,0	26	118	88	-	-

Tabela 9A : Índice de bloco médio para polímeros exemplares¹

Exemplo	Zn/C ₂ ²	BI médio
Polímero F	0	0
Polímero 8	0,56	0,59
Polímero 19a	1,3	0,62
Polímero 5	2,4	0,52
Polímero 19b	0,56	0,54
Polímero 19h	3,15	0,59

1. Informações adicionais com relação ao cálculo dos índices de bloco para vários polímeros são divulgadas no pedido de patente U.S. série n° _____ (inserir quando conhecido), intitulado "Interpolímeros de etileno/ α -olefina", depositado em 15 de março de 2006, no nome de Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt, e outros cedido a Dow Global Technologies Inc., a divulgação do qual é incorporada por referência aqui em sua totalidade.

2. $Zn/C_2 * 1000$ = (fluxo de alimentação de Zn * concentração de Zn / 1000000 / Mw do Zn) / (Fluxo de alimentação total de etileno * (1-taxa de conversão de etileno fracional) / Mw de Etileno) * 1000. Por favor note que "Zn" em " $Zn/C_2 * 1000$ " refere-se à quantidade de zinco em dietil zinco ("DEZ") usada no processo de polimerização, e "C2" refere-se à quantidade de etileno usada no processo de polimerização.

Fabricação de artigo e teste

Artigos com baixa histerese e baixa relaxação de tensão

- Películas moldadas de interpolímero exemplar (19A tendo densidade de $0,878 \text{ g/cm}^3$ e índice de fundido de 0,9) foram preparadas para teste de histerese elástica e medição de relaxação de tensão. Um elastômero de polietileno, resina ENGAGE® 8100 (1 MI, $0,875 \text{ g/cm}^3$) produzida pela Dow Chemical Company foi usada como um exemplo comparativo.
- A medição de relaxação de tensão foi conduzida como descrito em outro lugar aqui. A figura 10 ilustra que o interpolímero exibe relaxação de tensão mais baixa que elastômero de polietileno ENGAGE®. O comportamento de histerese baixa e relação de tensão baixa são vantajosos em aplicações de alcochoamento.
- Dados de histerese de um ciclo nestes três polímeros em 10 polegadas/min em comprimento de bitola de 4 polegadas são mostrados na figura 11. O interpolímero exibe força de carregamento mais baixa e descarregamento mais alto (baixa histerese) do que elastômero de polietileno ENGAGE®.

Estrutura de malha tridimensional exemplar

- A avaliação das estruturas de malha providas aqui pode ser executada por métodos conhecidos na técnica, tais como aqueles descritos na Patente U.S. n°. 5.639.543, que é incorporada aqui por referência. Certos métodos são descritos aqui.

1. Ponto de fusão (T_m) e pico endotérmico em uma temperatura abaixo do ponto de fusão

- A temperatura de pico endotérmico (pico de fusão) pode ser determinada a partir de uma absorção de calor e curva de emissão determinada com um calorímetro diferencial de varredura TA50, DSC50 (fabricado por Shimadzu Seisakusho, Japão) a uma taxa de elevação de temperatura de 20°C/min .

2. T_g δ

Uma temperatura de aumento de difusão alfa correspondendo à temperatura de transição da região elástica de borracha

para a região de fusão de T_g δ (razão M''/M' obtida dividindo a resiliência numérica imaginária M'' com o número real M') como medida com Vibron DDVII fabricado por Orientech Corp, a 110 Hz e uma taxa de elevação de temperatura de 1°C/min.

3. Densidade aparente

Um material de amostra é cortado em uma peça quadrada de 15 cm x 15 cm de tamanho. O volume desta peça é calculado a partir da espessura medida em quatro pontos. A divisão do peso pelo volume dá a densidade aparente (uma média de quatro medições é tomada).

4. Ligação térmica

Uma amostra é visualmente observada para checar a ligação térmica puxando aparte com a mão loops ligados para ver se eles se separam. Aqueles que não se separam aparte são considerados a estarem ligados termicamente.

5. Finura

Uma amostra de material é cortada em uma peça quadrada, de 20 cm x 20 cm de tamanho. O comprimento da fibra como calculado multiplicando a gravidade específica da fibra, a qual é baseada nos tubos de gradiente de densidade coletados de 10 sítios da amostra e medidos a 40°C, por uma área de seção da fibra, a qual é calculada a partir de uma fotografia ampliada em magnitude 30 da mesma, é convertida no peso de 9000 m da mesma (uma média de dez medições é tomada).

6. Diâmetro médio de loop randômico

Um material de amostra é cortado em uma peça quadrada de 20 cm x 20 cm de tamanho. Um diâmetro médio de círculo inscrito e círculo circunscrito desenhado girando um loop randômico conformado irregularmente, o qual é formado na direção longitudinal, por 360° é calculado (uma média de vinte medições é tomada).

7. Durabilidade de resistência térmica (deformação permanente após compressão a 70°C)

Uma amostra de material é cortada em uma peça quadrada de 15 cm x 15 cm de tamanho. Esta peça é comprimida a 50% na

direção da espessura, seguido por ficar sob calor seco a 70°C por 22 horas e resfriar para remover sollicitação de compressão. A deformação permanente após compressão a 70°C é determinada pela seguinte equação:

$$5 \quad \text{Deformação permanente após compressão a } 70^{\circ}\text{C } (\%) = \frac{A-B}{A} \times 100$$

onde B é a espessura após ficar por um dia e A é sua espessura original antes da compressão (uma média de três medições é tomada).

10 8. Deformação permanente após compressão repetida

Um material de amostra é cortado em uma peça quadrada de 15 cm x 15 cm de tamanho. Esta peça é repetidamente comprimida para 50% da espessura com Servo-Pulser (fabricado por Shimadzu Seisakkusho, Japão) em um ciclo de 1 Hz em um ambiente a 2570°C sob uma umidade relativa de 65%. Após repetidamente comprimir 20.000 vezes, a deformação permanente após compressão repetida é determinada pela seguinte equação:

$$20 \quad \text{Deformação permanente após compressão repetida } (\%) = \frac{A - B}{A} \times 100$$

onde B é a espessura após descansar por um dia e A é sua espessura original antes da compressão (uma média de três medições é tomada).

9. Repulsão a compressão de 50%

25 Um material de amostra é cortado em uma peça quadrada de 20 cm x 20 cm de tamanho. A peça é comprimida para 65% com um disco de 150 mm de diâmetro usando Tensilon (fabricado por Orientech Corp.) e repulsão a compressão de 50% é determinada a partir de uma curva de tensão-sollicitação obtida (uma média de três medições é tomada).

30 10. Densidade aparente sob carga de 100 g/cm²

Um material de amostra é cortado em uma peça quadrada de 20 cm x 20 cm de tamanho. A peça é comprimida para 40 kg com uma placa de compressão de 25 cm x 25 cm usando Tensilon (fabricado por Orientech Corp.) e a espessura da mesma é medida. O volume aparente é determinado a partir dela e dividido pelo peso da peça cortada (uma média de

quatro medições é tomada).

11. Produzindo estruturas em loop randômico

O interpolímero de etileno/ α -olefina é fundido a uma temperatura de 40°C mais alta que o ponto de fusão do interpolímero e fornecido a um bico tendo orifícios de 0,5 mm que são arranjados em um passo de orifício de 5 mm sobre uma área efetiva de bico de 50 cm de largura, 5 cm de comprimento, em uma quantidade de fornecimento de único orifício (produção) de 0,5 a 1,5 g/min furo multiponto. Água de resfriamento é colocada 50 cm abaixo da superfície do bico e um par de transportadores de coleta de 60 cm de largura de malhas de aço inox sem fim são dispostos em relação paralela entre si a uma distância de 5 cm de tal maneira que parte dos mesmos se saliente da superfície da água. O interpolímero fornecido é recebido pelos transportadores e deixado a ser ligado termicamente nos pontos de contato enquanto sendo mantido entre os transportadores e transportado na água de resfriamento aquecido a 70°C a uma velocidade de 1 m/min para solidificação e tratamento de pseudo-cristalização simultâneo, após o qual a estrutura obtida é cortada em um tamanho desejado para proporcionar uma estrutura de malha. As propriedades da estrutura de malha de superfície chata assim obtida são testadas por métodos conhecidos na técnica e descritos aqui. A estrutura de malha oferece um rebaixamento adequado e tem boa durabilidade de resistência térmica, a qual é adequada para uso como um material de alcochoamento.

Embora a invenção tenha sido descrita com relação a um número limitado de configurações, as características específicas de uma configuração não devem ser atribuídas a outras configurações da invenção. Nenhuma única configuração é representativa de todos os aspectos da invenção. Em algumas configurações, as composições ou métodos podem incluir numerosos compostos ou etapas não mencionados aqui. Em outras configurações, as composições ou métodos não incluem, ou são substancialmente livres

de, quaisquer compostos ou etapas não enumeradas aqui. Variações e modificações a partir das configurações descritas existem. Finalmente, qualquer número divulgado aqui deve ser interpretado a significar aproximado, independente de se a palavra "cerca de" ou "aproximadamente" é usada ao descrever o número. As reivindicações anexas pretendem cobrir todas aquelas modificações e variações caindo dentro do escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Estrutura de malha de alcochoamento, compreendendo uma pluralidade de loops randômicos, cada um dos loops randômicos ligado fundido a pelo menos um loop adicional, caracterizada pelo fato de:
 - os loops randômicos compreenderem uma fibra contínua, e sendo que a fibra compreende um interpolímero de etileno/ α -olefina que é um copolímero em bloco tendo pelo menos 50 moles por cento de etileno e:
 - (a) tem uma M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de T_m e d correspondem ao relacionamento:

$$T_m \geq -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$$
 - (b) tem uma M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5 e é definida por um calor de fusão, ΔH em J/g, e um delta quantidade, ΔT , em graus Celsius definido como a diferença de temperatura entre o pico mais alto de DSC e o pico mais alto de CRYSTAF, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm os seguintes relacionamentos:

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

$$\Delta T \geq 48^\circ\text{C para } \Delta H \text{ maior que } 130 \text{ J/g,}$$
 - sendo que o pico de CRYSTAF é determinado usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico de CRYSTAF identificável, então a temperatura de CRYSTAF é 30°C ; ou
 - (c) é identificado por uma recuperação elástica, Re , em porcentagem em sollicitação de 300 por cento e 1 ciclo medida com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e tem uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de Re e d satisfazem o seguinte relacionamento quando o interpolímero de etileno/ α -olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada:

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

(d) tem uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, identificada pela fração ter um teor de comonômero molar de pelo menos 5 por cento mais alto que aquele de uma fração de interpolímero de etileno randômico comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o citado interpolímero de etileno randômico comparável tem o(s) mesmo(s) comonômero(s) e tem um índice de fundido, densidade e um teor de comonômero molar (baseado no polímero completo) dentro de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina; ou

(e) é definido por 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.

2. Estrutura, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter uma M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de T_m e d correspondem ao relacionamento:

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

3. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter uma M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e ser identificado por um calor de fusão, ΔH em J/g, e um delta quantidade, ΔT , em graus Celsius definido como a diferença de temperatura entre o pico mais alto de DSC e o pico mais alto de CRYSTAF, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm os seguintes relacionamentos:

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

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

sendo que o pico de CRYSTAF é determinado usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que

5 por cento do polímero tiver um pico de CRYSTAF identificável, então a temperatura de CRYSTAF é 30°C.

4. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-3, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ser identificado por uma recuperação elástica, Re, em porcentagem a solicitação de 300 por cento e 1 ciclo medida com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e ter uma densidade, d, em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de Re e d satisfazem o seguinte relacionamento quando o interpolímero de etileno/ α -olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada:

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

5. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-4, caracterizada pelo fato de os valores numéricos de Re e d satisfazerem o seguinte relacionamento:

$$Re > 1491 - 1629(d).$$

6. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-5, caracterizada pelo fato de os valores numéricos de Re e d satisfazerem o seguinte relacionamento:

$$Re > 1501 - 1629(d).$$

7. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-5, caracterizada pelo fato de os valores numéricos de Re e d satisfazerem o seguinte relacionamento:

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

8. Estrutura de malha de alcochoamento, compreendendo uma pluralidade de loops randômicos, cada um dos loops randômicos ligado fundido a pelo menos um loop adicional, caracterizada pelo fato de:

os loops randômicos compreenderem uma fibra contínua, e sendo que a fibra compreende um interpolímero de etileno/ α -olefina que é um copolímero em bloco tendo pelo menos 50 moles por cento de etileno e tem:

(a) pelo menos uma fração molar que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, particularizado em que a fração tem um índice de bloco de pelo menos 0,5 e até cerca de 1 e uma distribuição de peso molecular,

5 Mw/Mn, maior que cerca de 1,3 ou

(b) um índice de bloco médio maior que zero e até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, Mw/Mn, maior que cerca de 1,3.

9. Estrutura, de acordo com qualquer uma das
10 reivindicações 1-7, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, particularizado em que a fração tem um teor de comonômero molar de pelo menos 5 por cento mais alto
15 do que aquele de uma fração de interpolímero de etileno randômico comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o citado interpolímero de etileno randômico comparável tem o(s) mesmo(s) comonômero(s) e tem um índice de fundido, densidade, teor de comonômero
20 molar (baseado no polímero completo) dentro de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina.

10. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-8, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ser identificado por
25 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.

11. Estrutura, de acordo com qualquer uma das
30 reivindicações 1-10, caracterizada pelo fato de a α -olefina ser propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno ou uma combinação das mesmas.

12. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-11, caracterizada pelo fato de ter uma
35 deformação residual permanente por solicitação a 70°C de não mais que 35%.

13. Estrutura, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1-12, caracterizada pelo fato de ter uma densidade aparente em uma faixa de cerca de 0,005 g/cm³ a cerca de 0,30 g/cm³.

14. Estrutura, de acordo com qualquer uma das
5 reivindicações 1-13, caracterizada pelo fato de ter uma densidade aparente em uma faixa de cerca de 0,005 g/cm³ a cerca de 0,20 g/cm³.

15. Estrutura, de acordo com qualquer uma das
10 reivindicações 1-14, caracterizada pelo fato de a fibra adicionalmente compreender pelo menos um outro polímero.

16. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-15, caracterizada pelo fato de o outro polímero ser um elastômero termoplástico, um polímero não clássico ou uma combinação dos mesmos.

15 17. Material de alcochoamento, caracterizado pelo fato de compreender a estrutura de malha de alcochoamento como identificada em qualquer uma das reivindicações 1-16.

18. Método para produzir uma estrutura de malha de alcochoamento, caracterizado pelo fato de compreender as
20 etapas de:

- a. fundir um material inicial compreendendo um interpolímero de etileno/ α -olefina,
- b. descarregar o interpolímero fundido em uma direção para baixo a partir de um bico com vários orifícios para
25 obter loops de fibras contínuas em um estado fundido,
- c. permitir respectivos loops entrarem em contato entre si e serem ligados termicamente de modo a formar uma estrutura de loop randômico à medida que os loops são mantidos entre unidades de coleta, e

30 d. resfriar a estrutura,
sendo que o interpolímero é um copolímero em bloco tendo pelo menos 50 moles por cento de etileno e tem:

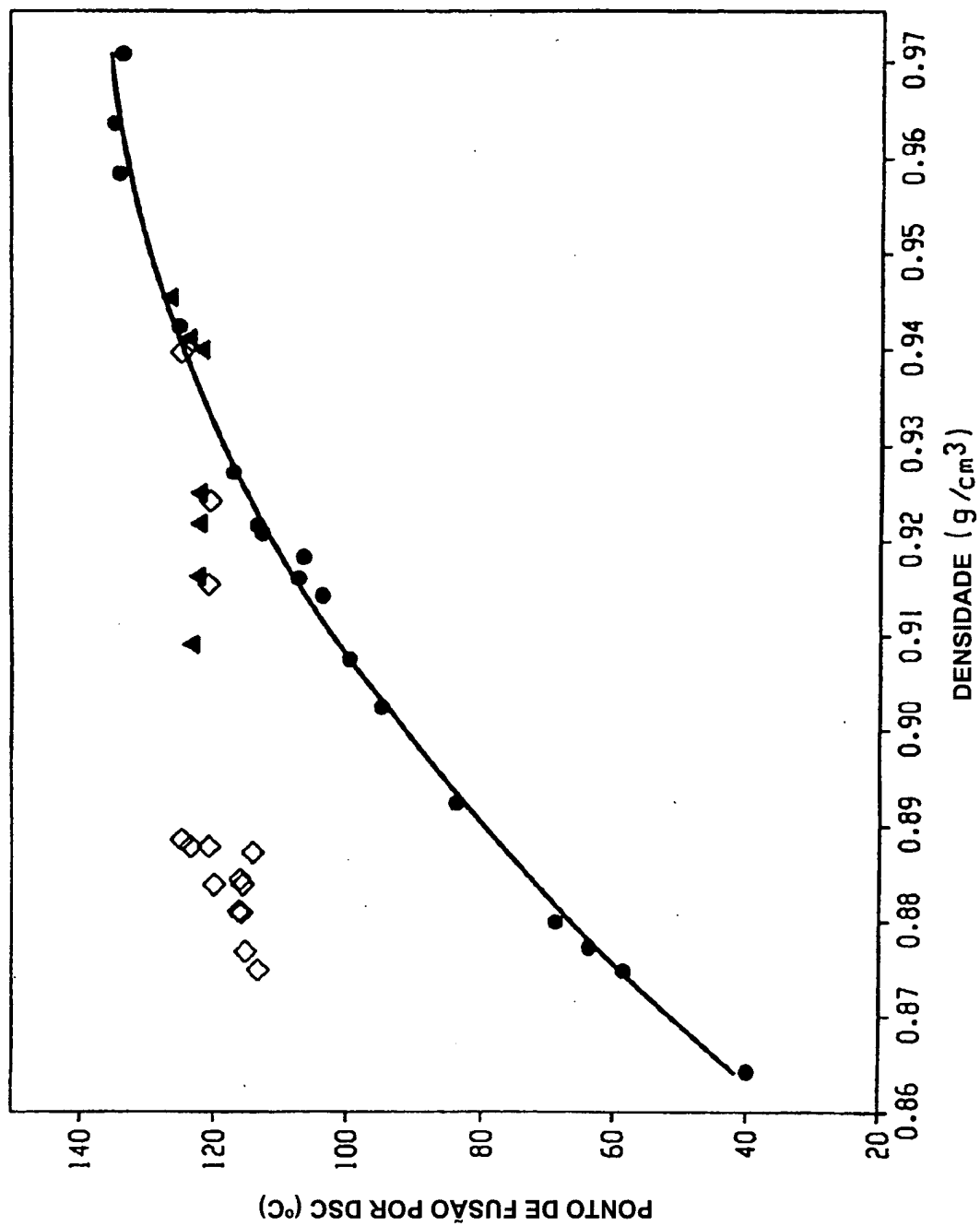
(a) uma Mw/Mn de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão, Tm, em graus Celsius, e uma densidade,
35 d, em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de Tm e d correspondem ao relacionamento:

$$T_m > -1001,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2; \text{ ou}$$

- (b) ter uma M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e ser identificado por um calor de fusão, ΔH em J/g, e um delta quantidade, ΔT , em graus Celsius definido como a diferença de temperatura entre o pico mais alto de DSC e o pico mais alto de CRYSTAF, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm os seguintes relacionamentos:
- $\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81$ para ΔH maior que zero e até 130 J/g,
- $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ para ΔH maior que 130 J/g,
- sendo que o pico de CRYSTAF é determinado usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico de CRYSTAF identificável, então a temperatura de CRYSTAF é 30°C ; ou
- (c) é identificado por uma recuperação elástica, Re , em porcentagem em sollicitação de 300 por cento e 1 ciclo medida com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e ter uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de Re e d satisfazem o seguinte relacionamento quando o interpolímero de etileno/ α -olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada:
- $Re > 1481 - 1629(d)$; ou
- (d) ter uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, particularizado em que a fração tem um teor de comonômero molar pelo menos 5 por cento mais alto do que aquele de uma fração de interpolímero de etileno randômico comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o citado interpolímero de etileno randômico comparável tem o(s) mesmo(s) comonômero(s) e tem um índice de fundido, densidade, e teor de comonômero molar (baseado no polímero completo) dentro de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina; ou
- (e) é identificado por 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.

19. Método para produzir uma estrutura de malha de alcochoamento, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

- a. fundir um material inicial compreendendo um
5 interpolímero de etileno/ α -olefina,
- b. descarregar o interpolímero fundido em uma direção para baixo a partir de um bico com vários orifícios para obter loops de fibras contínuas em um estado fundido,
- c. permitir os respectivos loops entrarem em contato
10 entre si e serem ligados termicamente de modo a formar uma estrutura de loop randômico à medida que os loops são mantidos entre unidades de coleta, e
- d. opcionalmente resfriar a estrutura,
sendo que o interpolímero é um copolímero em bloco tendo
15 pelo menos 50 moles por cento de etileno e tem:
 - (a) pelo menos uma fração molar que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, particularizado em que a fração tem um índice de bloco de pelo menos 0,5 e até cerca de 1 e uma distribuição de peso molecular,
20 M_w/M_n , maior que cerca de 1,3 ou
 - (b) 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.



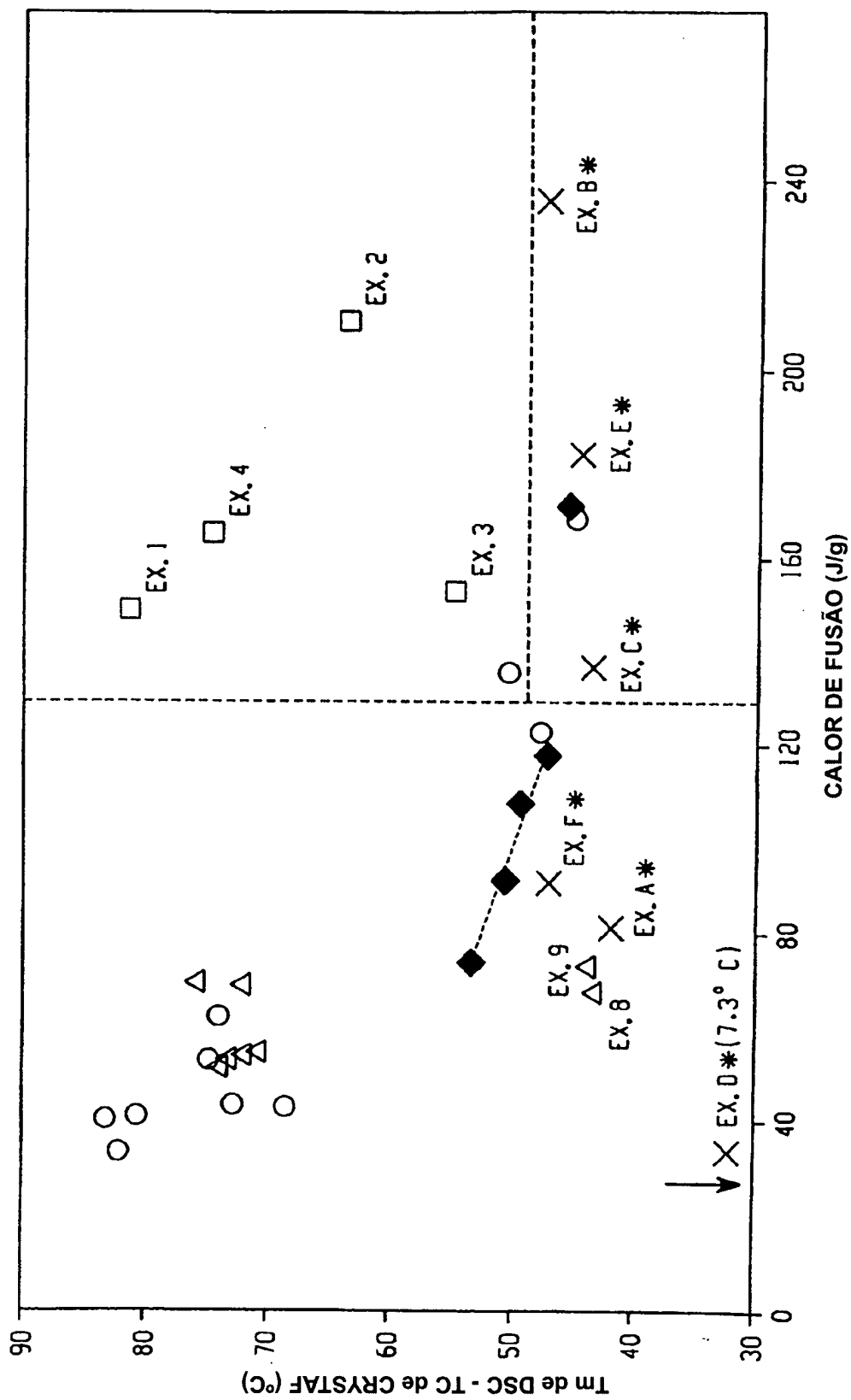


FIG.2

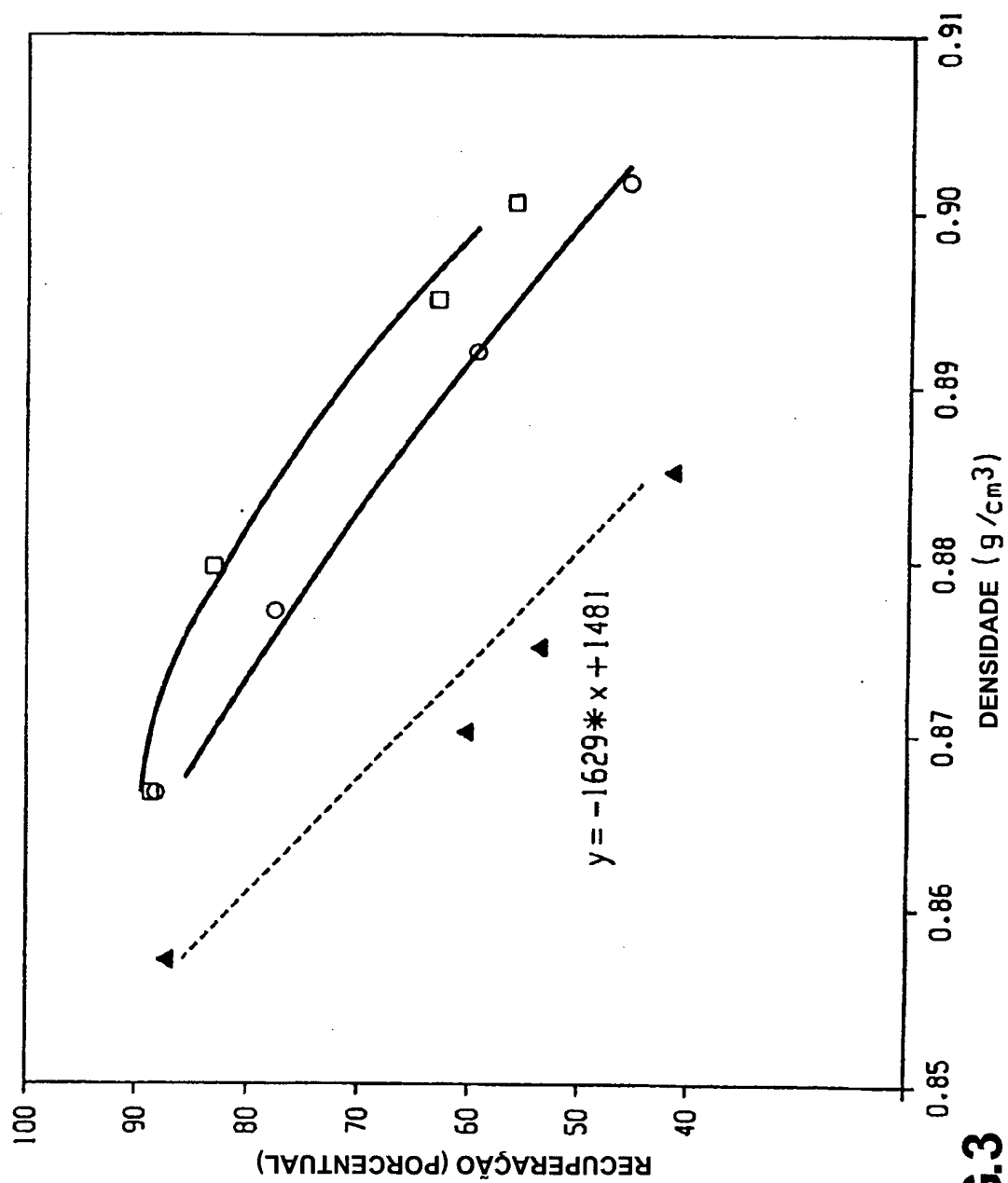
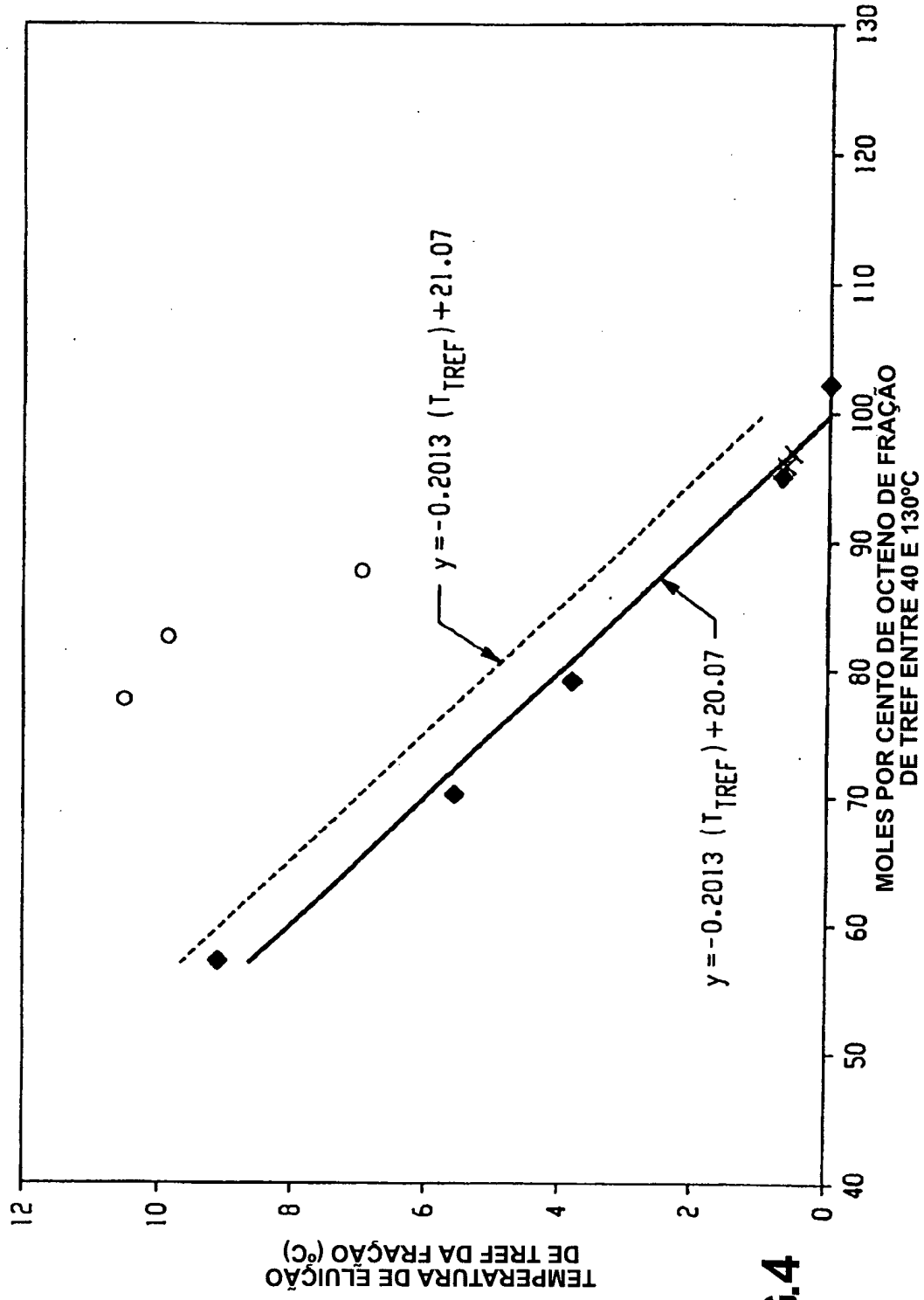


FIG.3



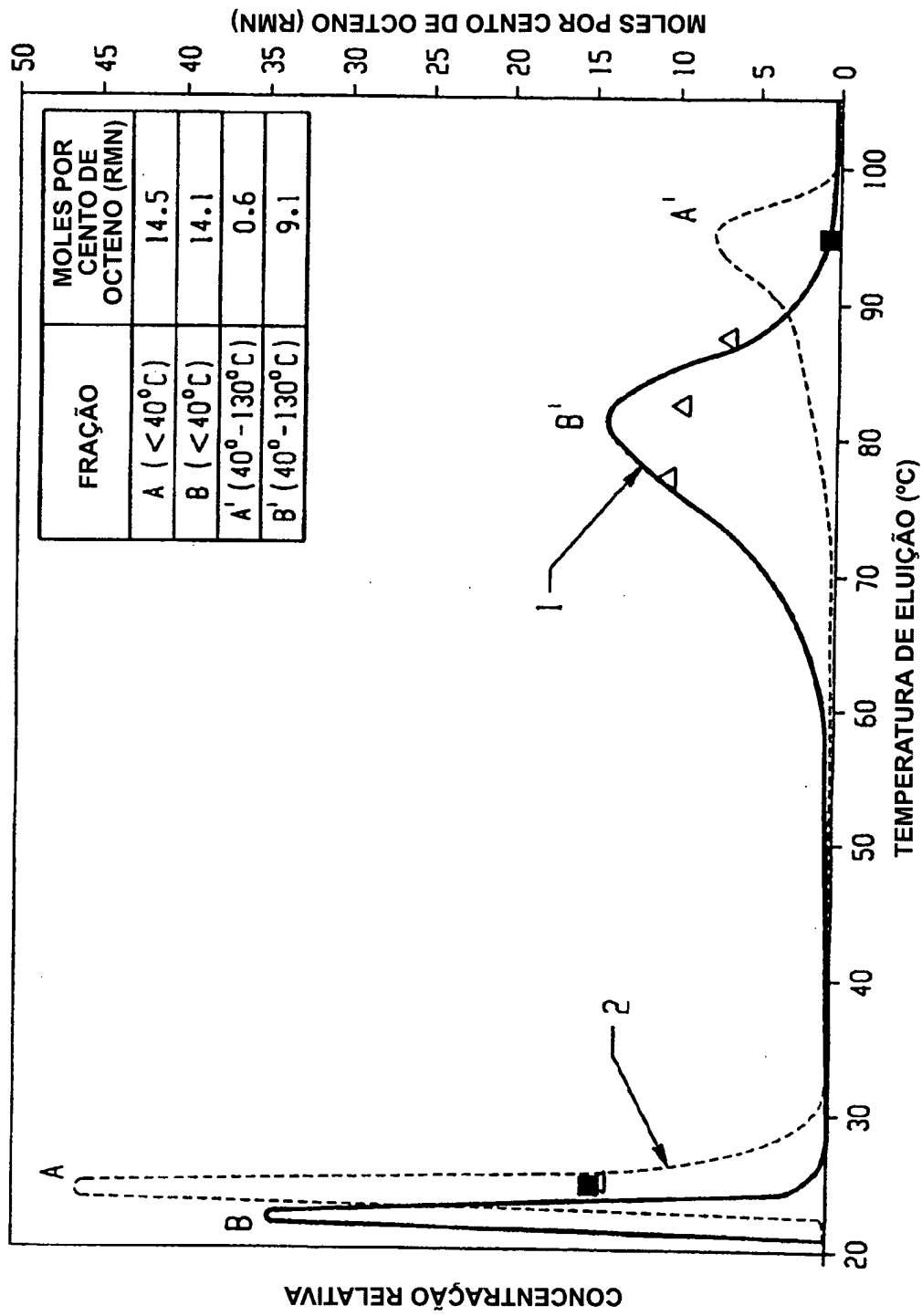
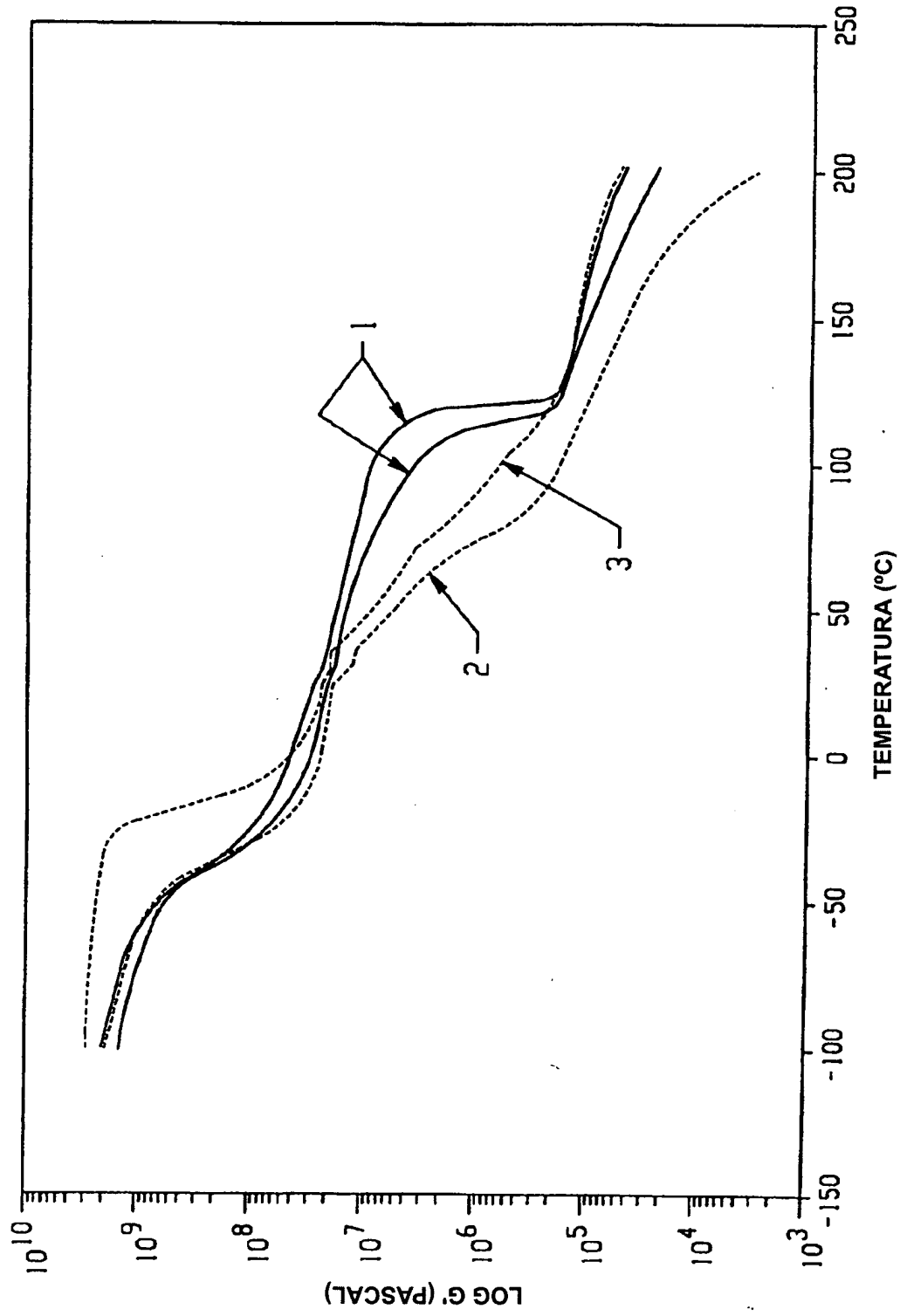


FIG.5

**FIG.6**

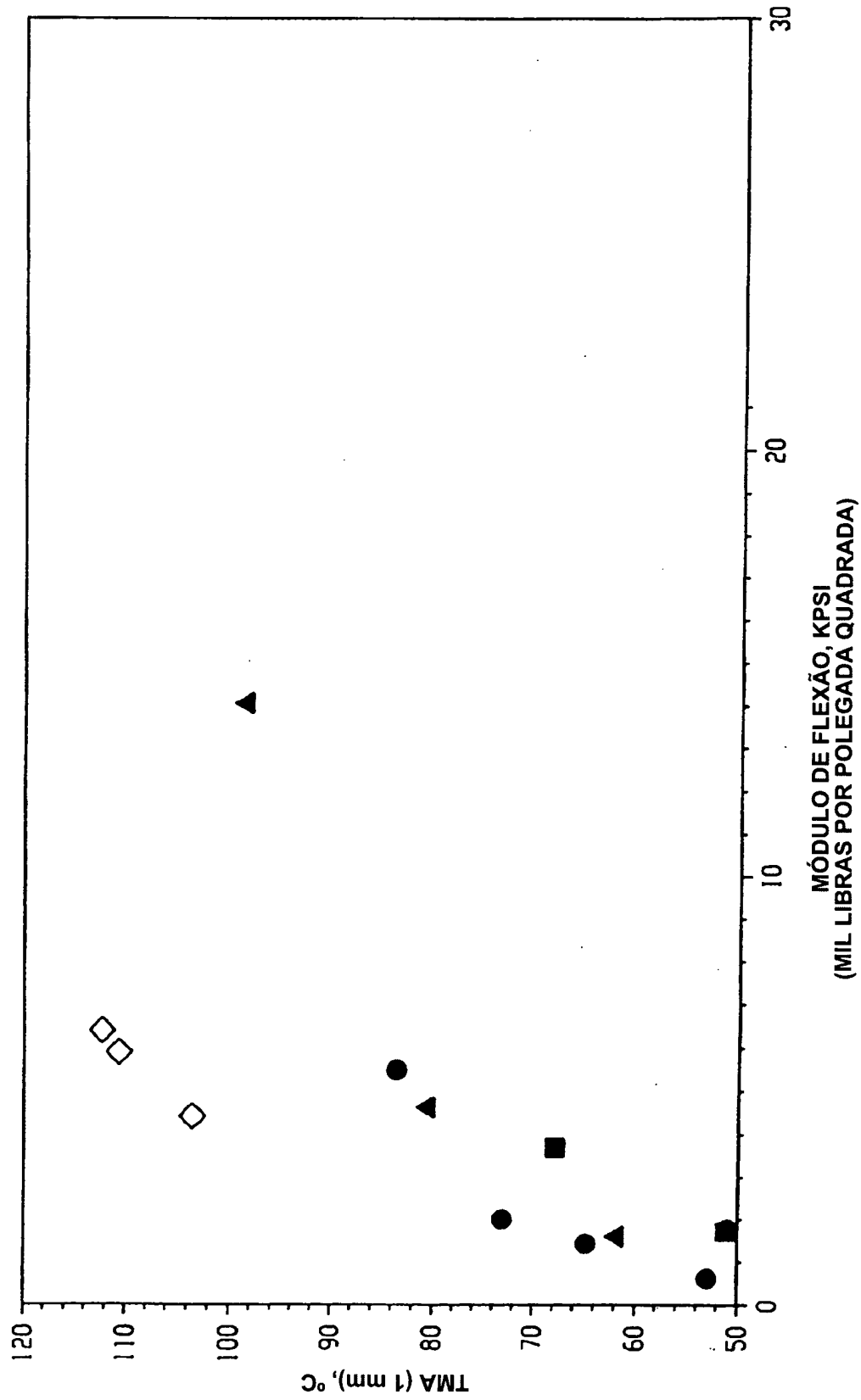


FIG.7

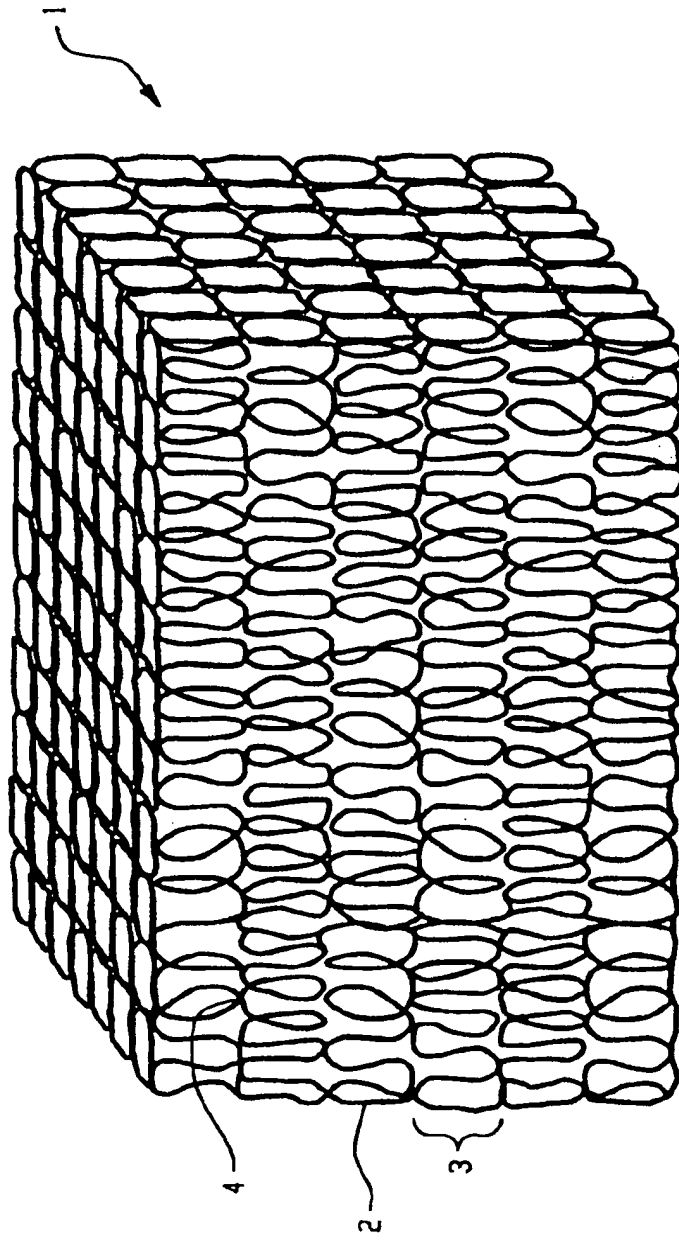


FIG.8

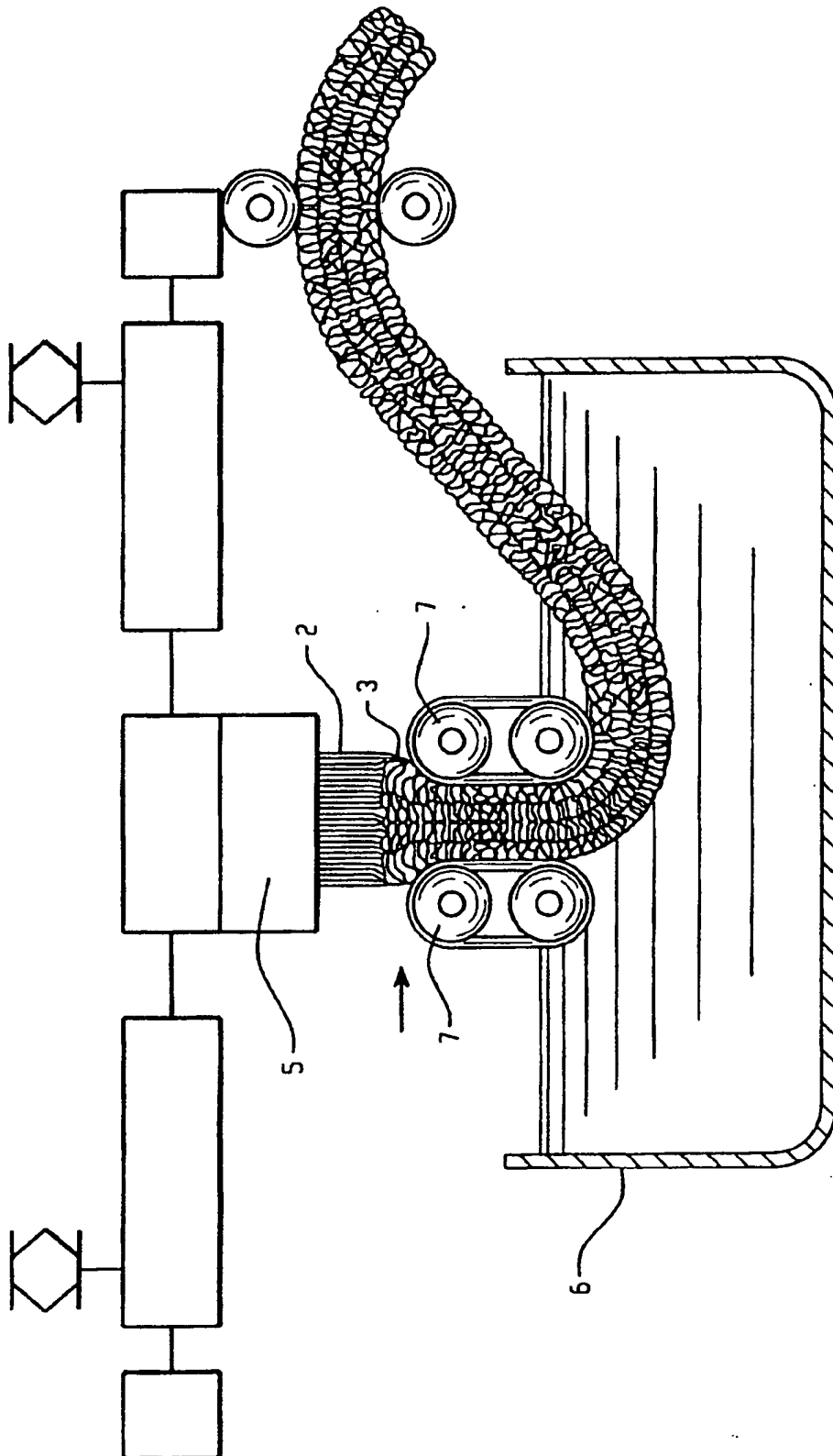


FIG.9

10/11

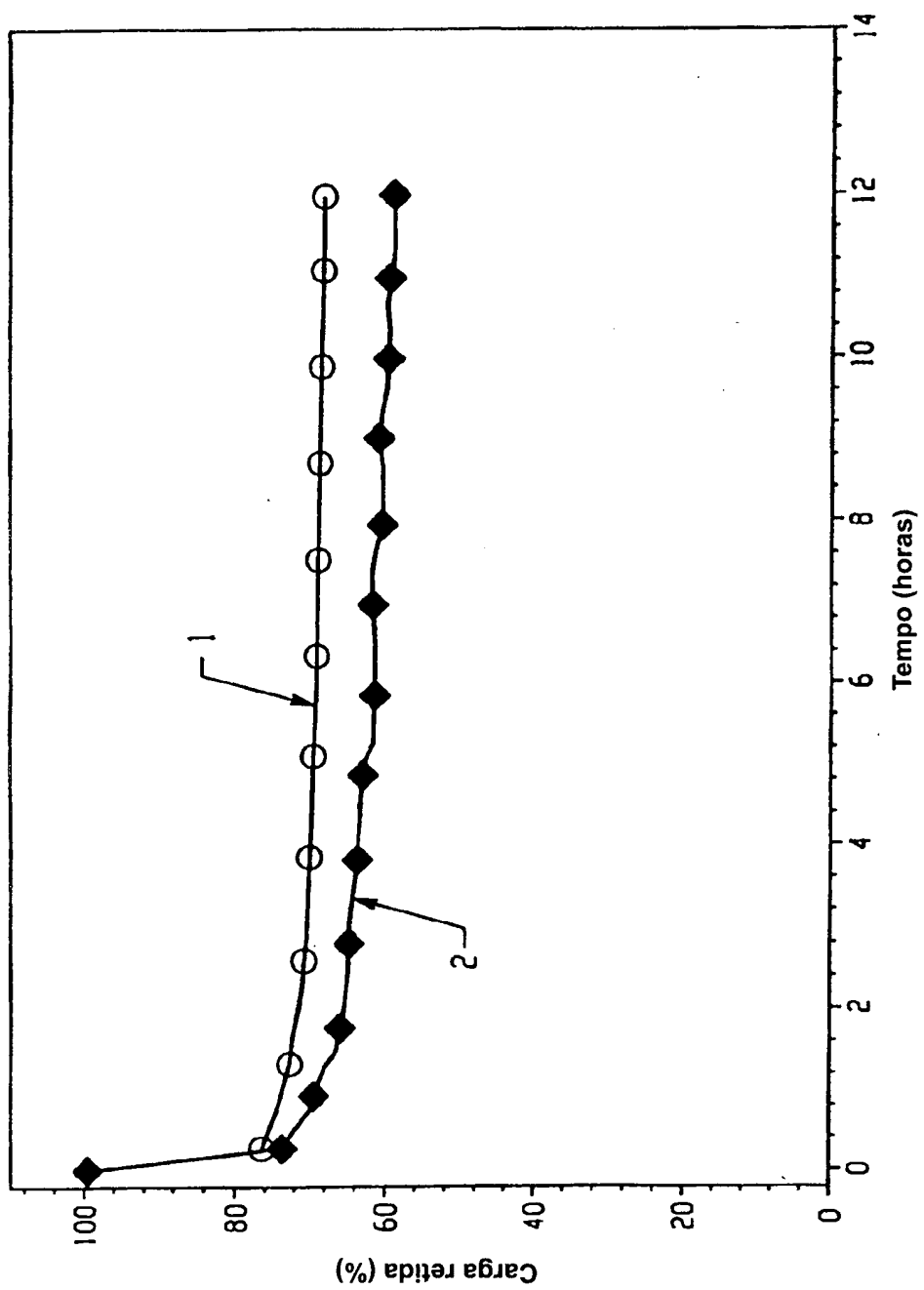


FIG.10

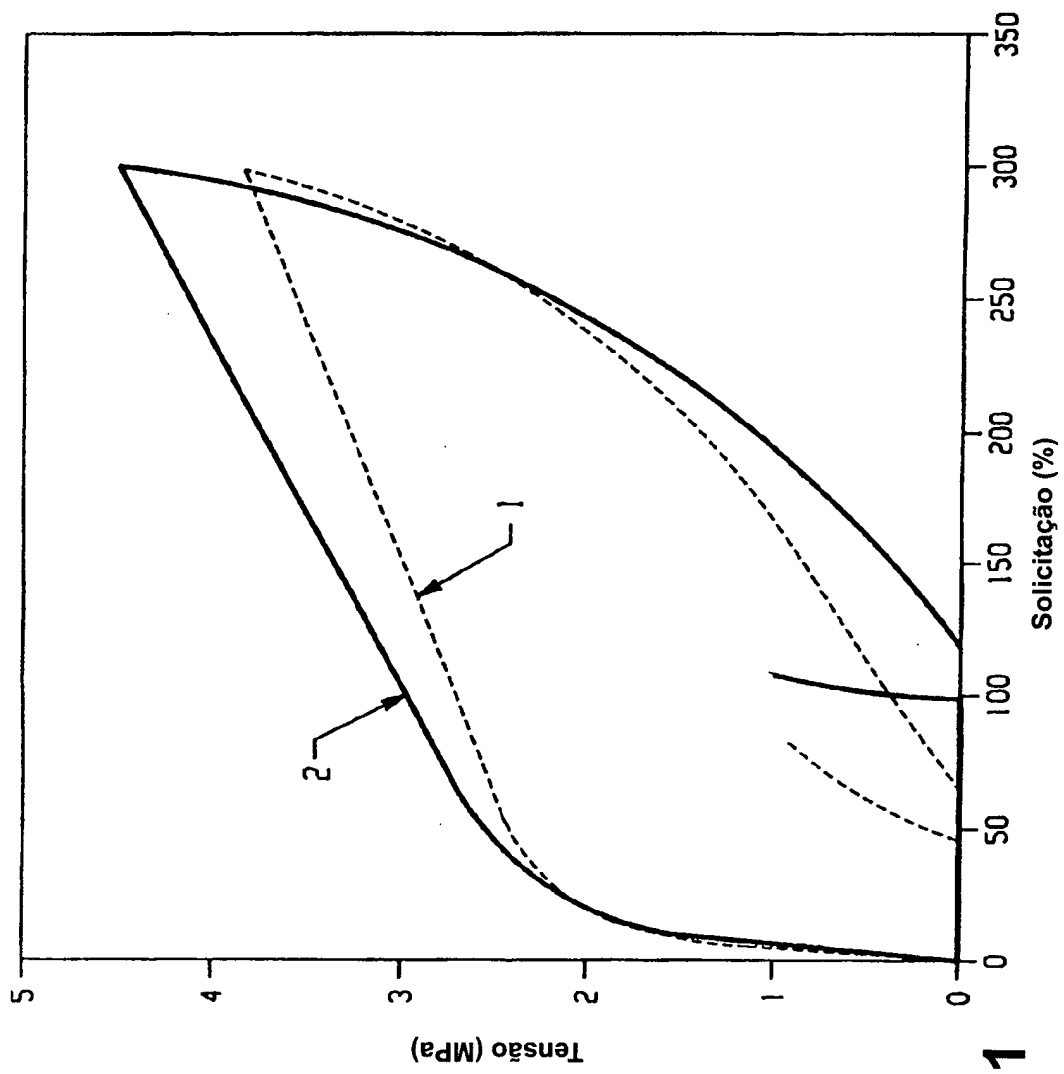


FIG.11

RESUMO

"ESTRUTURA DE MALHA DE ALCOCHOAMENTO, MATERIAL DE ALCOCHOAMENTO E MÉTODO PARA PRODUIR UMA ESTRUTURA DE MALHA DE ALCOCHOAMENTO".

- 5 Estruturas de malha de alcochoamento compreendem loops randômicos, tais como loops randômicos tridimensionais, ligados entre si, sendo que os loops são formados permitindo fibras contínuas produzidas de interpolímeros de etileno/ α -olefina, se curvarem para entrar em contato
- 10 entre si em um estado fundido e serem ligadas termicamente na maioria dos pontos de contato. As estruturas providas aqui têm resistência térmica, durabilidade e propriedade de alcochoamento desejáveis. As estruturas de alcochoamento são usadas em móveis,
- 15 assentos de veículos, etc.

REIVINDICAÇÕES (ORIGINAIS)

1. Estrutura de malha de alcochoamento, compreendendo uma pluralidade de loops randômicos, cada um dos loops randômicos ligado fundido a pelo menos um loop adicional, caracterizada pelo fato de:

os loops randômicos compreenderem uma fibra contínua, e sendo que a fibra compreende um interpolímero de etileno/ α -olefina que:

(a) tem uma Mw/Mn de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de T_m e d correspondem ao relacionamento:

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

(b) tem uma Mw/Mn de cerca de 1,7 a cerca de 3,5 e é definida por um calor de fusão, ΔH em J/g, e um delta quantidade, ΔT , em graus Celsius definido como a diferença de temperatura entre o pico mais alto de DSC e o pico mais alto de CRYSTAF, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm os seguintes relacionamentos:

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

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

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

(c) é identificado por uma recuperação elástica, Re , em porcentagem em sollicitação de 300 por cento e 1 ciclo medida com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e tem uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de Re e d satisfazem o seguinte relacionamento quando o interpolímero de etileno/ α -olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada:

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

(d) tem uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C

quando fracionada usando TREF, identificada em que a fração tem um teor de comonômero molar de pelo menos 5 por cento mais alto que aquele de uma fração de interpolímero de etileno randômico comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o citado interpolímero de etileno randômico comparável tem o(s) mesmo(s) comonômero(s) e tem um índice de fundido, densidade e um teor de comonômero molar (baseado no polímero completo) dentro de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina; ou

(e) é identificado por 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.

2. Estrutura, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter uma M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de T_m e d correspondem ao relacionamento:

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

3. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter uma M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e ser identificado por um calor de fusão, ΔH em J/g, e um delta quantidade, ΔT , em graus Celsius definido como a diferença de temperatura entre o pico mais alto de DSC e o pico mais alto de CRYSTAF, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm os seguintes relacionamentos:

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

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

sendo que o pico de CRYSTAF é determinado usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico de CRYSTAF

identificável, então a temperatura de CRYSTAF é 30°C.

4. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-3, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ser identificado por
5 uma recuperação elástica, Re, em porcentagem a solicitação de 300 por cento e 1 ciclo medida com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e ter uma densidade, d, em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos
10 de Re e d satisfazem o seguinte relacionamento quando o interpolímero de etileno/ α -olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada:

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

5. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-4, caracterizada pelo fato de os valores numéricos de Re e d satisfazerem o seguinte relacionamento:

$$Re > 1491 - 1629(d).$$

6. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-5, caracterizada pelo fato de os valores numéricos de Re e d satisfazerem o seguinte relacionamento:

$$Re > 1501 - 1629(d).$$

7. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-5, caracterizada pelo fato de os valores numéricos de Re e d satisfazerem o seguinte relacionamento:

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

8. Estrutura de malha de alcochoamento, compreendendo uma pluralidade de loops randômicos, cada um dos loops randômicos ligado fundido a pelo menos um loop adicional, caracterizada pelo fato de:

os loops randômicos compreenderem uma fibra contínua, e sendo que a fibra compreende um interpolímero de etileno/ α -olefina que tem:

(a) pelo menos uma fração molar que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, particularizado em

que a fração tem 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

- 5 (b) 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.

9. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-7, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter uma fração
10 molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, particularizado em que a fração tem um teor de comonômero molar de pelo menos 5 por cento mais alto do que aquele de uma fração de interpolímero de etileno randômico comparável eluindo entre as mesmas
15 temperaturas, sendo que o citado interpolímero de etileno randômico comparável tem o(s) mesmo(s) comonômero(s) e tem um índice de fundido, densidade, teor de comonômero molar (baseado no polímero completo) dentro de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina.

20 10. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-8, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ser identificado por 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
25 $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ é de cerca de 1:1 a cerca de 10:1.

11. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-10, caracterizada pelo fato de a α -olefina ser propileno, 1-buteneno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-
30 octeno ou uma combinação das mesmas.

12. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-11, caracterizada pelo fato de ter uma deformação residual permanente por solicitação a 70°C de não mais que 35%.

35 13. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-12, caracterizada pelo fato de ter uma densidade aparente em uma faixa de cerca de 0,005 g/cm³ a

cerca de 0,30 g/cm³.

14. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-13, caracterizada pelo fato de ter uma densidade aparente em uma faixa de cerca de 0,005 g/cm³ a
5 cerca de 0,20 g/cm³.

15. Estrutura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-14, caracterizada pelo fato de a fibra adicionalmente compreender pelo menos um outro polímero.

16. Estrutura, de acordo com qualquer uma das
10 reivindicações 1-15, caracterizada pelo fato de o outro polímero ser um elastômero termoplástico, um polímero não clássico ou uma combinação dos mesmos.

17. Material de alcochoamento, caracterizado pelo fato de compreender a estrutura de malha de alcochoamento como
15 identificada em qualquer uma das reivindicações 1-16.

18. Método para produzir uma estrutura de malha de alcochoamento, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

a. fundir um material inicial compreendendo um
20 interpolímero de etileno/ α -olefina,

b. descarregar o interpolímero fundido em uma direção para baixo a partir de um bico com vários orifícios para obter loops de fibras contínuas em um estado fundido,

c. permitir respectivos loops entrarem em contato entre
25 si e serem ligados termicamente de modo a formar uma estrutura de loop randômico à medida que os loops são mantidos entre unidades de coleta, e

d. resfriar a estrutura,

sendo que o interpolímero tem:

30 (a) uma Mw/Mn de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão, Tm, em graus Celsius, e uma densidade, d, em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de Tm e d correspondem ao relacionamento:

$$T_m > -1001,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2; \text{ ou}$$

35 (b) ter uma Mw/Mn de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e ser identificado por um calor de fusão, ΔH em J/g, e um delta quantidade, ΔT , em graus Celsius definido como a

diferença de temperatura entre o pico mais alto de DSC e o pico mais alto de CRYSTAF, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm os seguintes relacionamentos:

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

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

sendo que o pico de CRYSTAF é determinado usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico de CRYSTAF

identificável, então a temperatura de CRYSTAF é 30°C ; ou (c) é identificado por uma recuperação elástica, R_e , em porcentagem em sollicitação de 300 por cento e 1 ciclo medida com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e ter uma densidade, de, em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de R_e e d satisfazem o seguinte relacionamento quando o interpolímero de etileno/ α -olefina é 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 usando TREF, particularizado em que a fração tem um teor de comonômero molar pelo menos 5 por cento mais alto do que aquele de uma fração de interpolímero de etileno randômico comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o citado interpolímero de etileno randômico comparável tem o(s) mesmo(s) comonômero(s) e tem um índice de fundido, densidade, e teor de comonômero molar (baseado no polímero completo) dentro de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina; ou

(e) é identificado por 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.

19. Método para produzir uma estrutura de malha de alcochoamento, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

- a. fundir um material inicial compreendendo um interpolímero de etileno/ α -olefina,
- b. descarregar o interpolímero fundido em uma direção para baixo a partir de um bico com vários orifícios para
- 5 obter loops de fibras contínuas em um estado fundido,
- c. permitir os respectivos loops entrarem em contato entre si e serem ligados termicamente de modo a formar uma estrutura de loop randômico à medida que os loops são mantidos entre unidades de coleta, e
- 10 d. opcionalmente resfriar a estrutura, sendo que o interpolímero tem:
 - (a) pelo menos uma fração molar que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, particularizado em que a fração tem um índice de bloco de pelo menos 0,5 e
 - 15 até cerca de 1 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3 ou
 - (b) 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.