

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 95.727

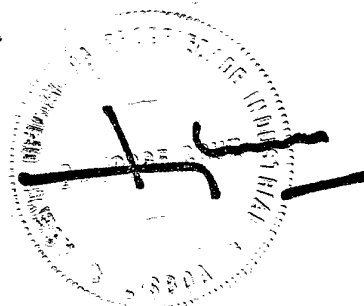
REQUERENTE: THE DOW CHEMICAL COMPANY, norte-americana,
industrial, em Midland, Michigan 48674,
Estados Unidos da América do Norte

EPÍGRAFE: PROCESSO DE MISTURA DE POLÍMEROS DE ETI-
LENO LINEARES PARA A PRODUÇÃO DE FIBRAS
PRINCIPAIS ARTIFICIAIS

INVENTORES: STEPHEN P. KRUPP, JOHN O. BIESER e
EDWARD N. KNICKERBOCKER

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883. 27 de Outubro de 1989 sob o No.
428.280 nos Estados Unidos da América do Norte

95.727



THE DOW CHEMICAL COMPANY

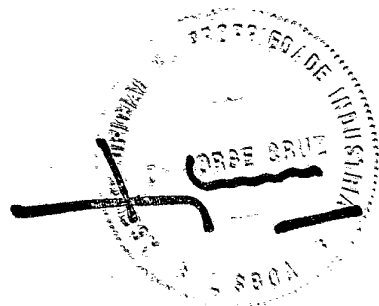
"PROCESSO DE MISTURA DE POLÍMEROS DE ETILENO LINEARES PARA A
PRODUÇÃO DE FIBRAS PRINCIPAIS ARTIFICIAIS"

=====

MEMÓRIA DESCRITIVA

Resumo

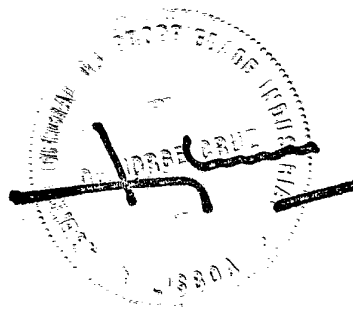
O presente invento diz respeito a processos para a mistura de polímeros de etileno linear de elevado peso molecular e polímeros de etileno linear de baixo peso molecular, os quais proporcionam melhores capacidades de formação de fibras com qualquer polímero tomado isoladamente. É também referido o processo para a formação de fibras artificiais formadas a partir de misturas têm valores Q superiores a 4,5 e valores I_{10}/I_2 superiores a 7. As fibras artificiais formadas a partir das misturas de polímeros de etileno lineares de elevado peso molecular e de polímeros de etileno lineares de baixo peso molecular têm uma abertura mais ampla para ligação térmica do que qualquer polímero de etileno linear tomado isoladamente. Pelo menos um dos polímeros de etileno lineares útil para mistura para a formação de fibra atificial pode ser uma alfa-olefina superior na gama de C_3-C_{12} , de preferência na gama de C_3-C_8 .



Foram realizados aperfeiçoamentos na produção de fibras artificiais e de produtos fibrosos a partir de polímeros de etileno lineares fiando em fusão uma mistura compreendendo pelo menos um polímero de etileno linear de elevado peso molecular tendo um índice de fusão inferior a 23 gramas/10 minutos e pelo menos um polímero de etileno linear de baixo peso molecular tendo um índice de fusão superior a 23 gramas/10 minutos formando desse modo fibras artificiais de polímero de etileno linear tendo um valor α superior a 4,5.

Poli-etileno linear de baixa densidade (LLDPE) é um polímero de etileno preparado usando um catalisador de coordenação do mesmo modo que é utilizado na preparação de poli-etileno linear de elevada densidade (HDPE), e é na realidade um copolímero de etileno e pelo menos um alfa-olefina superior. A expressão "polímeros de etileno linear" inclui os polímeros de etileno linear que têm de 0 por cento a cerca de 30 por cento de pelo menos uma alfa-olefina superior com 3 a 12 átomos de carbono copolimerizada com o etileno.

De acordo com Modern Plastics Encyclopedia, o poli-etileno linear de elevada densidade tem geralmente uma densidade na gama de desde $0,941 \text{ g/cm}^3$ a cerca de $0,965 \text{ g/cm}^3$. Os técnicos especializados concluem que a densidade pode variar de acordo com as condições da reacção e com o tipo de catalisador usado. é também sabido que densidades um pouco acima dessa gama podem ser conseguidas por meio de técnicas especiais, tais como as de recozimento do polímero. é sabido que as condições de polimerização que vão produzir o homopolímero tendo uma densidade de cerca de $0,965 \text{ g/cm}^3$ irão produzir um copolímero de etileno e alfa-olefina superior tendo uma densidade inferior aos referidos $0,965 \text{ g/cm}^3$, relacionado-se o grau de descida da densidade directamente com a quantidade da alfa-olefina superior utilizada.

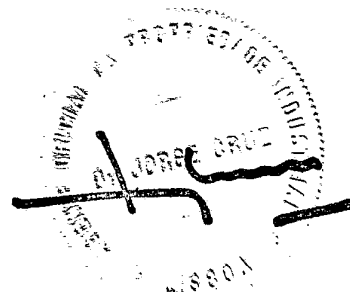


é sabido a partir de EPO 85 101380.5 (Patente dos E.U.A. No. 4.830.507) que o polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) pode ser transformado em fibras fiando sob fusão podendo mesmo ser produzidas fibras muito finas.

Embora LLDPE tenha sido introduzido no mercado como um polímero apropriado para a produção de fibras, é sabido que nem todas as versões e variedades de LLDPE são inteiramente adequadas para a produção comercial das fibras artificiais e a resistência estrutural das estruturas à base de fibras artificiais cardadas tem-se apresentado significativamente inferior à das estruturas a partir de fibras à base de polipropileno cardadas.

É reconhecido na técnica de produzir polímeros LLDPE que a densidade de LLDPE é afectada pela quantidade e tipo de comonomero olefina que é copolimerizada com o etileno e, em certa medida, pelas condições do processo e pelo catalisador usado. Uma dada percentagem molar de, por exemplo, propileno no copolímero irá reduzir a densidade do polietileno em menor grau do que a mesma percentagem molar de um comonomero de olefina superior. O índice de fusão ou MI (por vezes denominado taxa de fluxo de fusão ou MFR) medido de acordo com ASTM D-1238 (E) (190°C/2,16 kg), é também afectado em certo grau pelo tipo e quantidade de comonomero olefina no copolímero, e é também afectado em certa medida pelo catalisador de coordenação utilizado, pelas condições de polimerização, e/ou por quaisquer telogénios ou reguladores da cadeia ou por outros reagentes que possam estar presentes durante a polimerização.

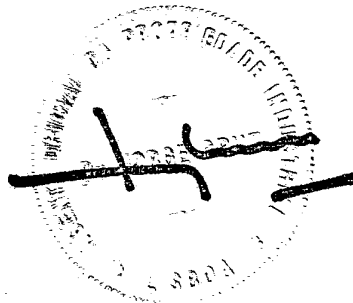
É também reconhecido na técnica que existem importantes distinções entre polietilenos lineares (que incluem polímeros LLDPE), e polímeros de etileno de cadeia ramificada, que são produzidos usando um catalisador de radical livre e que são



geralmente referidos como LDPE (polietileno de baixa densidade), sendo também conhecidos anteriormente como polietileno do tipo ICI e como HPPE (polietileno de elevada pressão). Esta apresentação refere-se a polietilenos lineares.

O conteúdo do pedido de patente inglês GB 2.121.423A desvia-se do do invento que reivindicamos, visto o pedido de patente inglês se afastar do uso de fibras artificiais de polietileno "linear" com valores do polímero "Q" superiores a 4 na preparação de materiais resistentes ligados termicamente, pelas razões a seguir apresentadas. O pedido de patente refere-se, em particular, a fibras de ligação adesivas de fusão a quente compreendendo composições específicas de resina de polietileno. O seu Exemplo 1 divulga fibras curtas de resina de polietileno em que o polietileno tem uma densidade de 0,92; um MI de 25; e um valor de "Q" de "2,82". A patente divulga também o uso destes homofilamentos (com um valor de Q de 2,82) na preparação de materiais não tecidos calandrados a quente a partir de misturas destas fibras com fibras artificiais de poli(etileno tereftalato).

A sua reivindicação 1 tem o seguinte teor: "1. Fibras adesivas de fusão a quente compreendendo unicamente uma composição (C) de resina de polietileno, constituída por 50 a 100% em peso de um polietileno (A) com uma densidade de 0,910 a 0,940 g/cm³ e um valor de Q ($Q = M_w/M_n$ de 4,0 ou inferior e 50 a 0 % em peso de um polietileno (B) com uma densidade de 0,910 a 0,930 g/cm³ e um valor de Q de 7,0 ou superior baseado na referida composição, ou fibras compostas contendo a referida composição (C) como uma das componentes compostas das referidas fibras compostas e em que a referida composição (C) forma continuamente pelo menos parte da superfície fibrosa das referidas fibras compostas."



O polietileno B não é, no entanto, um polímero de etileno "linear". O polietileno A é um polímero de etileno linear. No entanto, quando a composição (C) de resina de polietileno é constituída por 100% de polietileno (A), a reivindicação requer expressamente que o valor de Q seja "4,0 ou inferior". Além disso, o pedido de patente inglês revela que uma vantagem do invento reivindicado (quando usado como uma fibra de ligação) é a "maior resistência" do material não tecido. Assim, ele afasta-se claramente do invento que aqui é a seguir descrito.

O pedido de patente europeu nº O 314 151 (A2) publicado a 3 de Maio de 1989 refere-se a polímeros usados para fabricar materiais ligados termicamente, mas não contém exemplos práticos visando fibras artificiais descontínuas. Todos os exemplos práticos do invento do pedido de patente europeu visam o uso de filamentos "contínuos" preparados por fiação em fusão a velocidades de fiação lineares de pelo menos 3.500 metros/minuto. Os ensinamentos nele contidos são por isso muito menos relevantes do que os do pedido de patente inglês atrás mencionado.

Verificámos actualmente que misturas, quer misturas discretas quer misturas polimerizadas in situ, de polímeros de etileno linear, especialmente LLDPE, tendo certas propriedades, são surpreendentemente muito apropriadas para a produção de fibras artificiais dando origem a produtos apresentando resistências mais competitivas com as que se atingem em teias cardadas ligadas termicamente de polipropileno. Estas misturas apresentam uma distribuição do peso molecular mais ampla do que uma única resina de polímero de etileno linear produzido com o mesmo MI (índice de fusão).

Um primeiro aspecto do invento é o de um processo para preparar um material, material esse que é ou termicamente ligado



ou susceptível de ser ligado, a partir de filamentos incluindo fibras artificiais descontínuas termoplásticas de denier fino com um denier médio por filamento situado dentro da gama de 0,1 a 15 d.p.f., e com comprimentos de filamento até 30 cm, e em que as fibras artificiais são preparadas a partir de uma mistura fiada em fusão de polímeros de etileno linear, caracterizado por a mistura de polímeros nas fibras artificiais ter um valor de Q superior a 4,5, em que Q é definido como a média ponderada do peso molecular dividida pela média aritmética do peso molecular, tal como é determinado por cromatografia de permeação de gel.

Um segundo aspecto do invento é o de um processo para preparar um material, material esse que é ou termicamente ligado ou susceptível de ser ligado, a partir de filamentos incluindo fibras artificiais descontínuas termoplásticas de denier fino com um denier médio por filamento situado dentro da gama de 0,1 a 15 d.p.f., e com comprimentos de filamento até 30 cm, e em que as fibras artificiais são preparadas a partir de uma mistura fiada em fusão de polímeros de etileno linear, caracterizado por a mistura de polímeros nas fibras artificiais ter um valor de I_{10}/I_2 de pelo menos 7, em que I_{10} é determinado por condições ASTM D-1238(N) e I_2 é determinado por condições ASTM D-1238(E).

Um terceiro aspecto do invento é o de um material ligado termicamente em que o material ligado termicamente tem uma resistência tênsil da tira normalizada de pelo menos 3.000 gramas.

Um quarto aspecto do invento são fibras poliméricas incluindo fibras artificiais descontínuas em que o polímero tem um valor I_{10}/I_2 de pelo menos 7 e o polímero é uma mistura de (A), pelo menos um polímero de etileno linear de elevado peso molecular com um valor de MI inferior a 25 gramas/10 minutos e



uma densidade superior a $0,91 \text{ gramas/cm}^3$ e de (B) pelo menos um polímero de etileno linear de reduzido peso molecular com um MI superior a 25 gramas/10 minutos e uma densidade superior a $0,91 \text{ gramas/cm}^3$.

Ainda num outro aspecto, o invento constitui um meio para uma abertura mais ampla para ligação térmica das fibras artificiais produzidas a partir de polietileno linear misturando polietilenos lineares com peso molecular elevado e baixo, fiando em fibras artificiais e fazendo a ligação térmica para obter uma estrutura.

As misturas em que um polietileno linear de elevado peso molecular, especialmente LLDPE, e um polietileno linear de baixo peso molecular, especialmente LLDPE, são misturados uniformemente e usados para a produção de fibras, apresentam não só boas qualidades de manuseamento, suavidade e preguesamento que são esperadas de um polietileno linear, especialmente da variedade LLDPE, mas constituem também uma teia ligada termicamente, cardada (tecido) com uma resistência surpreendentemente elevada que é produzida com taxas de fiação que são muito apropriadas para operações comerciais.

No invento presentemente reivindicado, o aspecto importante consiste em misturar uma quantidade apropriada do polímero linear de baixo peso molecular com o polímero de elevado peso molecular a fim de produzir a melhoria na produção de fibras artificiais a partir de polímeros de elevado peso molecular. Verificámos que ao obter a desejada melhoria, as misturas que são preferidas irão apresentar uma densidade de mistura acima de $0,91 \text{ g/cm}^3$, especialmente acima de $0,94 \text{ g/cm}^3$ a $0,96 \text{ g/cm}^3$.

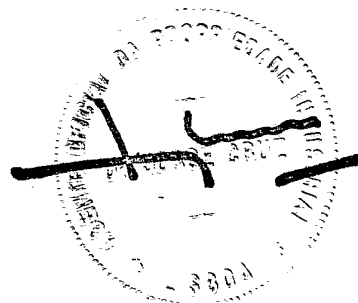


Nesta apresentação a expressão "misturas discretas" refere-se à mistura de polímeros lineares que são produzidos separadamente um do outro, cada um deles em condições de reacção próprias, possivelmente em diferentes tempos e/ou locais, efectuando-se a mistura depois do polímero ter sido recolhido do respectivo reactor.

A expressão "misturas de reactor polimerizadas in situ" refere-se a misturas de pelo menos dois polímeros lineares que têm propriedades diferentes e que são preparados conjuntamente, mas em condições de reacção diferentes, variando desse modo as propriedades de cada um, e os polímeros assim preparados são imediatamente e intimamente misturados no sistema de reacção antes de dele serem removidos. Existem vários métodos conhecidos dos especialistas nesta técnica para a produção de misturas polimerizadas in situ, tais como em Patente dos E.U.A. No. 3.914.342, e o invento não se limita a qualquer um dos métodos.

A resina de polímero de etileno linear usada para a porção com elevado peso molecular da mistura do presente invento pode ser qualquer uma que possa conter uma quantidade de comonómero de uma C_3 a C_{12} olefina, copolimerizada com o etileno, suficiente para proporcionar uma densidade na gama de $0,91 \text{ g/cm}^3$ a $0,965 \text{ g/cm}^3$, e tendo um MI inferior a 25 g/10 minutos, de preferência inferior a 20 g/10 minutos. De preferência, o comonómero é uma C_3 a C_8 olefina, tal como propileno, buteno-1, hexeno-1, 4-metil penteno-1, octeno-1, etc., especialmente octeno-1, e pode ser uma mistura de olefinas tais como buteno/octeno ou hexeno/octeno. As gamas de MI e da densidade indicadas anteriormente incluem polietilenos lineares que não contêm comonómero assim como os que contêm pelo menos um comonómero.

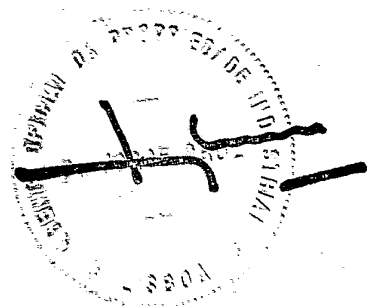
A resina de polímero de etileno linear usada para a porção de baixo peso molecular da presente mistura pode ser



qualquer uma que contenha uma quantidade de comonomero de C_3 a C_{12} olefina, copolimerizada com o etileno, suficiente para proporcionar uma gama de densidades de $0,91 \text{ g/cm}^3$ a $0,965 \text{ g/cm}^3$, e tendo um MI superior a 25 g/10 minutos de preferência superior a 40 g/10 minutos. De preferência, o comonomero é uma C_3 a C_8 olefina, tal como propileno, buteno-1, hexeno-1, 4-metil penteno-1, octeno-1, etc., especialmente octeno-1, e pode ser uma mistura de olefinas tais como buteno/octeno ou hexeno/octeno. As gamas de MI e de densidade anteriormente referidas também se aplicam a polietilenos lineares que não contêm comonomero assim como aos que contêm pelo menos um comonomero.

O índice de fusão (MI), também conhecido como I_2 , dos polimeros é medido de acordo com ASTM D-1238 usando a Condição E (tanto quanto se sabe $190^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg}$) a não ser que especificado diferentemente e é uma medição da quantidade (gramas) de polímero fundido que é submetido a extrusão a partir do orifício do cilindro de índice de fusão em 10 minutos. O índice de fusão (MI) constitui uma indicação do peso molecular relativo, indicando um determinado valor numérico de MI um peso molecular mais elevado do que um valor numérico de MI maior.

A cromatografia de permeação de gel (aqui chamada "GPC"), também conhecida como "cromatografia de exclusão de tamanhos", é uma medição feita para caracterizar a distribuição do peso molecular de um polímero e é bem conhecida na industria. Dados referidos por esta técnica de GPC incluem a média ponderada dos pesos moleculares (MW_{wa}), média simples dos pesos moleculares (MW_{na}), e a média ponderada dos pesos moleculares dividida pela média simples dos pesos moleculares (MW_{wa}/MW_{na}). De entre estes, o MW_{wa}/MW_{na} é o que tem mais interesse, indicando amplitude da distribuição do peso molecular. Quanto mais elevada for a relação MW_{wa}/MW_{na} , tanto mais ampla será a distribuição do peso molecular



(por vezes denominada polidispersividade) da resina. A distribuição do peso molecular, indicada por MW_{wa}/MW_{na} , ou "Q", ou pela relação de I_{10} (tal como é medida por ASTM D-1238 (N) (190°C/10,0 kg) dividido por I_2 revelou ter influência sobre a ligação térmica da fibra artificial. Verificámos que resinas tendo valores Q superiores a 4,5, ou valores I_{10}/I_{12} superiores a 7 se têm revelado de extrema utilidade para uma abertura mais ampla para ligação térmica das fibras artificiais formadas a partir de polietileno linear. (A "abertura de ligação" é a gama de temperatura na qual a fibra artificial pode ser satisfatoriamente ligada térmicamente). Por exemplo, dois polímeros de etileno lineares, um deles um polímero de etileno linear e o outro uma mistura de polímero de etileno linear discreto, tendo MI de 17 gramas/10 minutos e uma densidade de 0,950 g/cm³, mas diferentes valores I_{10}/I_2 (ou valores "Q"), têm dois pontos de amolecimento Vicat diferentes (tal como é medido por ASTM D-1525). O polímero de etileno linear simples com uma distribuição de pesos moleculares mais estreita tendo I_{10}/I_2 de 6,61 tem um ponto de amolecimento Vicat de 123°C, enquanto que a mistura discreta de polímero de etileno linear com uma distribuição de peso molecular mais ampla tendo I_{10}/I_2 de 10,95 tem um ponto de amolecimento de 118°C. O ponto de fusão mais elevado para os polímeros de etileno linear discutidos anteriormente é de 128°C (tal como é medido por calorimetria de scanning diferencial). A diferença entre o ponto de fusão mais elevado e o ponto de amolecimento é considerado como sendo indicativo da abertura para ligação térmica (ou gama de ligação térmica) da fibra artificial. Assim a abertura de ligação é superior para uma fibra feita a partir de polímeros de etileno lineares com valores Q superiores a 4,5. De um modo semelhante, fibras feitas a partir de polímeros de etileno lineares com relações I_{10}/I_2 mais elevadas irão apresentar aberturas para ligação térmica mais amplas em comparação com fibras feitas a partir de polímeros de etileno linear com índice

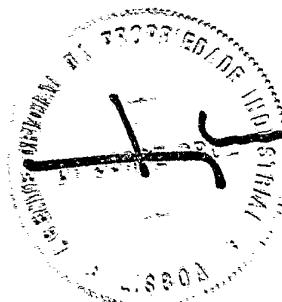


de fusão mais ou menos igual e densidade com relações I_{10}/I_2 mais baixas.

A resistência tênsil do tecido normalizado de uma teia (tecido) ligado termicamente é medida em amostras de 1 polegada por 4 polegadas (2,54 cm por 10,16 cm) normalizadas para 1 onça/jarda² (cerca de 33,9 g/m²) e medida em gramas. A tenacidade das fibras é medida como "gramas/denier".

Verificou-se ser difícil produzir fibras artificiais denier finas de polímero de etileno linear para conversão em teias ligadas termicamente cardadas, especialmente nas taxas de produção elevadas e com as aberturas amplas para ligação térmica desejadas nas operações comerciais, que resultam em tecidos tendo tipicamente mais do que cerca de 50 por cento da resistência tensil do tecido normalizado do que os tecidos obtidos com fibras artificiais de polipropileno ligadas termicamente, cardadas com MIs comparáveis. Uma resistência mais elevada da fibra artificial de polímero de etileno linear ligada termicamente, incluindo LLDPE, é desejável em vários produtos, tais como, por exemplo, revestimento de fraldas, vestuário médico e produtos de higiene feminina.

Como a formulação das fibras artificiais inclui essas operações complexas e variadas tais como extração, estiramento mecânico, ondulamento, e corte, em fusão, os requerimentos para o polímero são rigorosos. O primeiro requerimento do polímero consiste em suportar a extração com fusão do extrudado em rotação até um tamanho de filamento variando entre aproximadamente 1 e 15 denier com taxas de produção comercialmente praticáveis variando entre cerca de 0,01 e cerca de 1,2 gramas/minuto(orifício (g/min./orifício). Estas variações da produção dependem não apenas das taxas de produção desejadas, mas também das limitações



do dispositivo do equipamento (tais como fiação em fusão compacta em comparação com fiação com fusão convencional). Subsequentemente, este filamento resultante pode ser estirado com taxas de extracção variando até 6:1 a fim de produzir filamento com o tamanho de fibra final desejado, variando tipicamente de 0,5 a 6,0 denier.

Após estiramento (ou extracção) da fibra até tamanho denier apropriado a fibra é ondulada, por meio de uma caixa de empalhamento, texturizador de ar ou outro dispositivo, sendo em seguida cortada com o comprimento desejado. O ondulamento confere uma deformação termo-mecânica à fibra, levando-a a ter numerosas curvas e maior emaranhamento. Estas curvas, ou ondulamentos, são úteis ao cardar a fibra a fim de criar um certo grau de coesão da teia antes da ligação. A fibra artificial, especialmente para aplicações não entrançadas é usualmente cardada numa teia para posterior ligação dando origem ao tecido.

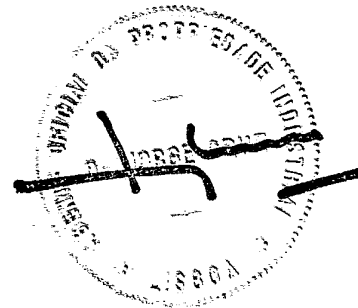
As técnicas de ligação típicas incluem emaranhamento hidrodinâmico (habitualmente referido como torcimento em corda), ligação química, e mais frequentemente, ligação térmica. A ligação térmica é tipicamente realizada fazendo passar a teia cardada através de cilindros de calandra aquecidos, forno de infravermelhos, dispositivo de ligação ultrassónica, ou máquina para ligar através do ar. Mais frequentemente, a ligação térmica destas teias cardadas é conseguida por meio de ligação em calandra aquecida. A técnica utilizada para diferenciar estes vários polímeros de etileno linear será descrita mais adiante nesta apresentação, mas utiliza essencialmente todos estes passos de processamento.

O requerimento inicial de se puxarem bem os filamentos em fusão para se obter fibras de pequeno diâmetro nas condições



de produção desejadas torna a fiação da fibra artificial com um polímero de etileno linear com um peso molecular relativamente elevado muito difícil. Embora já se tenha compreendido que um peso molecular aumentado de um polímero resulta numa resistência (tenacidade) aumentada dos artigos formados a partir desse polímero, o peso molecular aumentado também dá origem a problemas de fiação muito maiores. Isto é, os polímeros de etileno linear com elevado peso molecular (incluindo LLDPE) não são bem apropriados para fiação com taxas comercialmente viáveis e económicas. O que não tem sido conhecido é o facto de se obterem vantagens inseparadas ao misturar-se um polímero de etileno linear de baixo peso molecular, especialmente LLDPE, com um polímero de etileno linear de elevado peso molecular, especialmente LLDPE, especialmente no que se refere à fiação, cardagem e ligação da fibra artificial produzida a partir destes polímeros.

Tendo como finalidade a descrição do presente invento, um polímero de etileno linear (incluindo HDPE e LLDPE) tendo um valor de MI inferior a 25, de preferência inferior a 20, especialmente inferior a 5, e, facultativamente, tão baixo como 0,1, é considerado como situando-se na gama dos pesos moleculares elevados; quanto mais baixo for o valor de MI, tanto mais elevado será o peso molecular. Polímero de etileno linear tendo um valor de MI na gama de 25-40 pode, em certos aspectos, ser considerado como situado numa gama "intermediária" de peso molecular, mas em relação com o presente invento, é considerado como situado na extremidade "elevada" da gama de peso molecular baixo. O polímero de etileno linear tendo um MI na gama acima de 40, especialmente acima de 45, é considerado como situado na gama do peso molecular baixo e não é considerado (em relação ao presente invento) como situado numa gama de peso molecular "intermediário". Embora valores de MI excedendo 300 possam ser usados como o polímero de baixo peso molecular, especialmente se a porção com elevado peso



molecular da presente mistura tiver um valor de MI abaixo de 1 ou 2, é preferível que os valores de MI do polímero com baixo peso molecular não sejam superiores a 600, de preferência não superiores a 500. Com valores de MI acima de 500-600, podem encontrar-se problemas tais como propriedades de resistência em fusão diminuídas. Num aspecto geral, deve-se considerar que quanto mais baixo for o valor de MI da resina e elevado peso molecular, tanto maior será a necessidade de a misturar com uma quantidade compensadora de um polímero de etileno linear tendo um valor de MI elevado como o polímero de baixo peso molecular.

Pode calcular-se os valores de MI e os valores da densidade dos polímeros usados nas misturas do presente invento e obter-se valores que se encontram razoavelmente próximos dos valores reais obtidos por medição real da mistura.

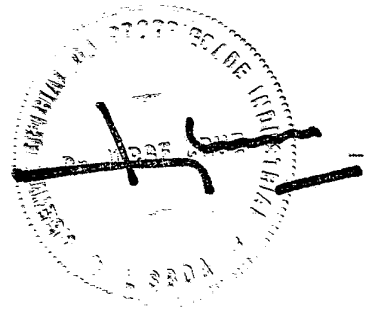
A fórmula que se segue pode ser usada para calcular o índice de fusão das misturas de polímeros:

$$\ln \text{mistura} = (\text{fracção A}) \ln A + (\text{fracção B}) \ln B$$

A fórmula que se segue pode ser usada para calcular a densidade das misturas de polímeros:

$$\rho_{\text{mistura}} = (\text{fracção A}) \rho_A + (\text{fracção B}) \rho_B$$

O presente invento utiliza, numa mistura, uma quantidade de polímero de etileno linear de baixo peso molecular que é eficaz para ultrapassar as deficiências do polímero de etileno linear de elevado peso molecular para a produção de fibras artificiais tendo como base teias ou tecidos e que permite utilizar o polímero de etileno linear de elevado peso molecular nas exigentes condições de processamento de fiação, cardagem e

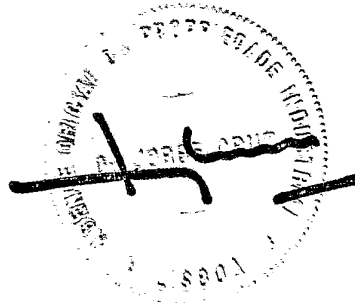


ligação da fibra artificial, mantendo entretanto substancialmente a resistência inerente do polímero de etileno linear de elevado peso molecular. Esta resistência, quando avaliada na forma de tecido ligado, melhora até 165 por cento ou mais em relação a MIs comparáveis. As resistências do tecido ligado termicamente formado a partir destes polímeros misturados de elevado peso molecular, aproxima-se da resistência dos tecidos à base de polipropileno comerciais típicos em até 75 por cento ou mais.

As teias ou tecidos ligados termicamente preparados usando misturas do presente invento podem ser tornadas humidificáveis incorporando em um ou ambos os polímeros certos aditivos tais como em Patente dos E.U.A. No. 4.578.414. Além disso, a adição de pequenas quantidades de aditivos tais como corantes e pigmentos situam-se no âmbito do presente invento.

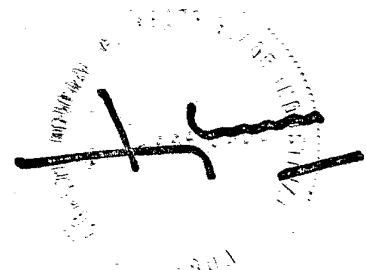
As teias ou tecidos formados usando as presentes misturas apresentam excelente flexibilidade, boa estabilidade em relação à irradiação gama, elevada resistência, e boa ligação térmica a si próprios e a outras películas ou teias termoplásticas, tais como outras poliolefinas.

A relação entre o polímero de etileno linear de elevado peso molecular e o polímero de etileno linear de baixo peso molecular depende grandemente do MI de cada. Geralmente, a quantidade de polímero de baixo peso molecular usado para a modificação do polímero de elevado peso molecular é desejavelmente cerca da quantidade mínima necessária para tornar o polímero de elevado peso molecular processável à taxa de fiação e tamanho denier desejados e para melhorar a resistência da ligação térmica de tecidos produzidos a partir deles. Pelo contrário, a quantidade de polímero de elevado peso molecular adicionada ao polímero de baixo peso molecular é desejavelmente uma quantidade



necessária para tornar o polímero de baixo peso molecular processável à taxa de fiação e tamanho denier desejados e para melhorar a resistência da ligação térmica de tecidos produzidos a partir deles.

Os exemplos que se seguem ilustram algumas apresentações do presente invento, mas o invento não se limita a estas apresentações específicas.



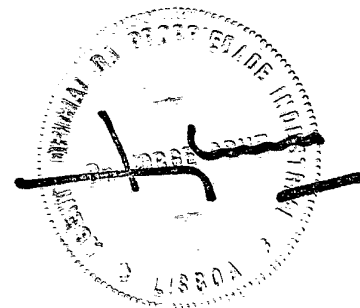
Exemplo I.

Uma mistura de polímeros discretos compreendendo 40% em peso de polímero de etileno linear de elevado peso molecular (etileno/octeno, MI 2,3, $0,917 \text{ g/cm}^3$) e 60% de polietileno linear de baixo peso molecular (etileno/octeno, MI 105, $0,953 \text{ g/cm}^3$), uma densidade de mistura de $0,939 \text{ g/cm}^3$, um MI de mistura de 23, e um valor Q de cerca de 6,82 é transformado em fibra a cerca de $0,4 \text{ g/min./orifício}$. O tecido feito a partir da fibra resultante tem uma resistencia tensil de tira de tecido normalizada máxima de 1" (2,54 cm) de 2.686 gramas que é 55% superior à do polipropileno em fibra comercialmente disponível e 140% superior à de um polietileno comercialmente disponível com MI comparável. Os dados são indicados no Quadro I.

Um teste com a mistura de polímeros anteriormente indicada é realizado como se segue: Um aparelho para extrusão com um diâmetro de uma polegada, 24 polegadas de comprimento, contendo uma hélice do tipo cisalhamento elevado foi usado para fundir e transportar o polímero até uma bomba com engrenagem de transmissão com deslocamento positivo, que media cuidadosamente o polímero para o dispositivo de fiação. Podem ser usados muitos dispositivos de hélices diferentes, incluindo uma habitualmente usada na indústria de extrusão para polietileno, isto é, a hélice de baixo cisalhamento ou do tipo barreira. A configuração do dispositivo para fiar pode variar consideravelmente, mas o que é usado nos testes aqui utilizados tinha, como seus componentes principais, meio de filtração de metal aglomerado com 40 microns e um dispositivo para fiar que tinha orifícios com o tamanho de 600 microns, com uma relação comprimento-diâmetro de 4:1. As fibras são recolhidas continuamente em bobinas usando velocidades de ondulação necessárias para conseguir o desejado denier por

filamento (dpf), em relação à passagem. Por exemplo, uma passagem de cerca de 0,4 g/min./orifício requer uma correspondente velocidade de ondulamento com um diâmetro de 6 polegadas (15,24 cm) de cerca de 2,600 rotações por minuto, para se atingir cerca de 3,0 dpf. Para todos os testes aqui indicados, as fibras foram fiadas fundidas sem extração adicional. Após recolha de amostra com tamanho suficiente, as fibras são separadas das bobinas de recolha e cortadas em fibras artificiais com 1,5 polegadas (3,81 cm). As amostras destas fibras artificiais (cada com 1,25 g) são pesadas e formadas em tiras usando Um Roto Ring (Anel de Rotação) (produzido por Spinlab, Inc.); uma tira é um conjunto ordenado de fibras de modo a que as extremidades das fibras se encontrem ao acaso enquanto que as próprias fibras são paralelas entre si. A estrutura tem cerca de 10 cm de largura e cerca de 25,4 cm de comprimento após abertura suave da estopa da tira. Esta estopa da tira aberta (simulando uma teia cardada) é então introduzida num aparelho de ligação de calandra Beloit Wheeler para ligar termicamente os filamentos onde a pressão e a temperatura são ajustados para se obter condições de ligação óptimas e resistência tênsil do tecido.

As fibras produzidas a partir da mistura descrita anteriormente revelam ter condições de ligação óptimas com uma temperatura do cilindro de topo (ou cilindro gravado com cerca de 20 por cento de superfície para pousar) de cerca de 113°C e com uma temperatura do cilindro do fundo (cilindro liso) de cerca de 118°C. Verificou-se que a pressão de ligação era ótima a cerca de 700 psig (4927,9 kPa) ou a cerca de 199 pli (libras por polegada linear) (90,3 kg/2,54 cm lineares ou 35,6 kg/cm linear). Após a formação de um número suficiente de tecidos ligados termicamente nas mesmas condições de ligação, é cortada uma única amostra de cada tira ligada que mede uma polegada por quatro polegadas (2,54 por 10,16 cm), com a dimensão de quatro polegadas



cortada de tal modo que se encontre na direcção da máquina. Estas amostras são pesadas individualmente e então tensiladas por meio da utilização de um aparelho para testar Instron afixado com um adaptador de sistemas de dados para a medição e registo da carga, e do deslocamento. As amostras de tecido são carregadas no Instron de modo a que a secção de uma polegada de cada amostra seja mantida pelas entradas do Instron durante o teste, fixando assim o tecido em direcção à máquina. O valor médio da força requerida para quebrar esta tira de tecido, normalizada para um peso de uma onça por jarda quadrada para cada teste aqui descrito, é então registado. Para este exemplo particular, a resistência tensil do tecido normalizado (ou tenacidade do tecido ligado) é de cerca de 2.686 gramas.

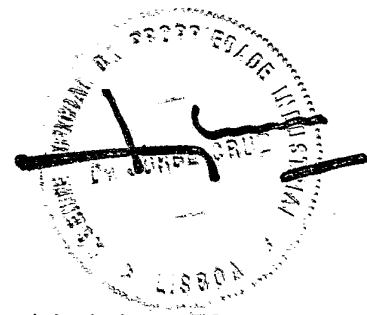
O processo anterior é também realizado para os exemplos II-XIII.

Exemplo II (para comparação, não exemplo do invento)

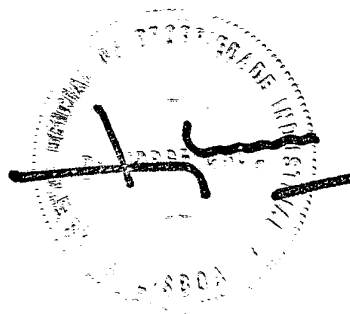
Um copolímero etileno/octeno, LLDPE comercialmente disponível, tendo um MI de 26, uma densidade de $0,940 \text{ g/cm}^3$, e um valor Q de 3,74 é formado em fibra a cerca de $0,4 \text{ g/min./orifício}$. O tecido feito a partir das fibras tem uma resistência tensil de tecido normalizado com um máximo de cerca de 1" (2,54 cm) de 1.655 g para quebrar que é 40% inferior à do polipropileno em fibras comercialmente disponível. Os dados são indicados no Quadro I.

Exemplo III

Uma mistura compreendendo 50 por cento em peso de polímero de etileno linear de baixo peso molecular



(etileno/octeno, 52 MI, 0,953 de densidade) e 50 por cento em peso de polímero de etileno linear de elevado peso molecular (etileno/octeno, 12 MI, 0,936 de densidade) revela ter um pico de resistência tensil de tecido normalizado de cerca de 2.400 gramas. O MI da mistura é 25 e a densidade da mistura é 0,945 g/cm³. Ver Quadro I mais abaixo.



QUADRO I

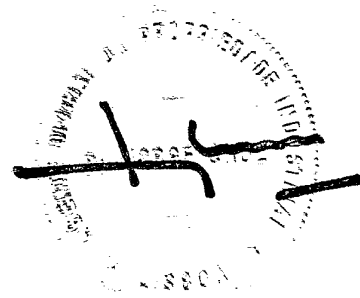
Resistência
Tênsil
do Tecido
Normalizado
(gramas)

<u>Exemplo</u>	<u>Tipo</u>	<u>MI</u>	<u>Densidade</u>	<u>Valor Q</u>	
I	mistura discreta	23	0,939	6,82	2686
II	LLDPE, simples	26	0,940	3,74	1855
III	mistura discreta	25	0,945	NM*	2400

* NM=Não mudado

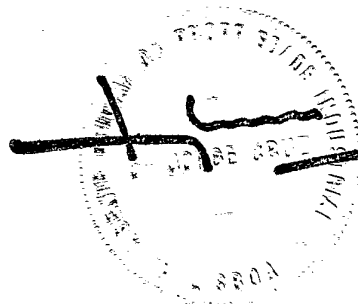
Exemplo IV (para comparação; não exemplo do invento)

Um copolímero etileno/octeno, LLDPE comercialmente disponível, tendo um MI de 12, uma densidade de $0,935 \text{ g/cm}^3$, e um valor Q de 4,36 é formado em fibra a cerca de 0,4 g/min./orifício. O tecido produzido a partir da fibra resultante tem uma resistência tensil de tecido normalizado com um máximo de 1" (2,54 cm) de cerca de 2.700 gramas para quebrar que é 60% inferior à do polipropileno em fibra comercialmente disponível. Os dados são indicados no Quadro II.



Exemplo V

Uma mistura de reactor polimerizada in situ (copolímero etileno/octeno) tendo um MI de mistura de 11, uma densidade de mistura de $0,934 \text{ g/cm}^3$, e um valor Q de 13,6 é formada numa fibra a cerca de $0,4 \text{ g/min./orifício}$. O tecido produzido a partir da fibra resultante tem uma resistencia tensil de tecido normalizado com um máximo de 1" (2,54 cm) de cerca de 3.700 gramas que tem um valor de cerca de 80% em relação ao polipropileno em fibra comercialmente disponível e de cerca de 140% em relação ao polímero de etileno linear simples comercialmente disponível com MI comparável. Os dados são indicados no Quadro II.



QUADRO II

Resistência
Tênsil
do Tecido
Normalizado
(gramas)

<u>Exemplo</u>	<u>Tipo</u>	<u>MI</u>	<u>Densidade</u>	<u>Valor Q</u>	
IV	LLDPE, simples	12	0,935	4,36	2700
V	mistura do reactor	11	0,934	13,6	3700

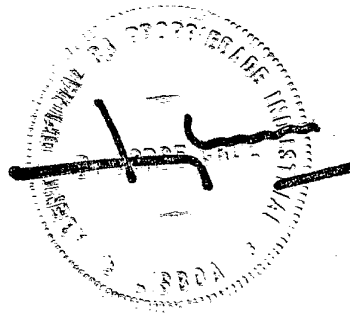
Exemplo VI

Uma mistura de reactor polimerizada in situ (copolímero etileno/octeno) tendo um MI de mistura de 10, uma densidade de mistura de $0,955 \text{ g/cm}^3$ e um valor Q de 8,87 é formada numa fibra com uma travessia de cerca de 0,4 g/min./orifício. Amostras de tecido com 1" (2,54 cm) feito a partir da fibra resultante tem uma resistencia tensil de tecido normalizado de cerca de 3.614 gramas que tem um valor de cerca de 78% da do polipropileno em fibra comercialmente disponível e de 129% da do polímero de etileno linear simples comercialmente disponível com MI comparável (ver Exemplo VII para comparação). Os dados que se seguem indicam a tenacidade e a temperatura de ligação para 6 testes. São também indicados alguns dados no Quadro III.

	1	2	3	4	5	6
1 Temperatura de ligação (com relevo/liso)	$\frac{119}{121}$	$\frac{120}{122}$	$\frac{121}{123}$	$\frac{122}{124}$	$\frac{123}{126}$	$\frac{124}{127}$
PLI (kgs cm linear)	200 (35.7)	200 (35.7)	200 (35.7)	200 (35.7)	200 (35.7)	200 (35.7)
2 Resistência Tênsil do Tecido Normalizado (gramas)	2260	2427	3341	3614	3494	3246

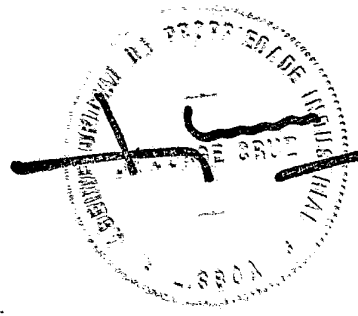
Exemplo VII (para comparação: não exemplo do Invento)

Um copolímero etileno/propileno, linear, simples de elevada densidade comercialmente disponível, tendo um MI de 12, uma densidade de $0,95 \text{ g/cm}^3$, e um valor $\bar{Q}$ de 3,92 é formado numa fibra a cerca de $0,4 \text{ g/min./orifício}$. O tecido produzido a partir da fibra resultante tem uma resistência tensil de tecido normalizado com um máximo de 1" (2,54 cm) de cerca de 2.794 gramas para quebrar que é 60% inferior à do polipropileno em fibra comercialmente disponível. A tabela de dados que se segue indica a resistência tensil de tecido normalizado e a temperatura de ligação para 4 testes. Ver também o Quadro III.



	1	2	3	4
Temperatura de ligação (com relevo/liso)	$\frac{118}{120}$	$\frac{119}{121}$	$\frac{120}{122}$	$\frac{121}{123^*}$
PLI (kgs/cm linear)	$\frac{200.}{(35.7)}$	$\frac{200}{(35.7)}$	$\frac{200}{(35.7)}$	$\frac{200}{(35.7)}$
Resistência Tênsil do Tecido Normalizado (gramas)	1836	2647	2794	2481

* ponto de colagem



QUADRO III

Resistência
Tênsil
do Tecido
Normalizado
(gramas)

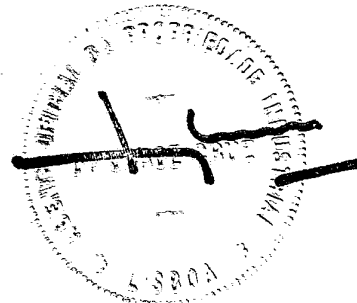
<u>Exemplo</u>	<u>Tipo</u>	<u>MI</u>	<u>Densidade</u>	<u>Valor Q</u>	
VI	mistura do reactor	10	0,955	8,87	3614
VII	FE linear sózinho	12	0,950	3,92	2794

Exemplo VIII (para comparação; não invento reivindicado)

Um polipropileno para fibras comercialmente disponível (PP) é fiado em fibras e transformado num tecido ligado pelo calor. O PP tinha um MI de 15,6 (@ 190°C) e 0,91 de densidade. Os dados que se seguem indicam resistência tensil de tecido normalizado e temperatura para 5 testes:

Exemplo IX

Uma mistura discreta compreendendo 50 por cento em peso de polímero de etileno linear de elevado peso molecular (etilenoocteno, MI 12, densidade 0,935) e 50 por cento em peso de polímero de etileno linear de baixo peso molecular

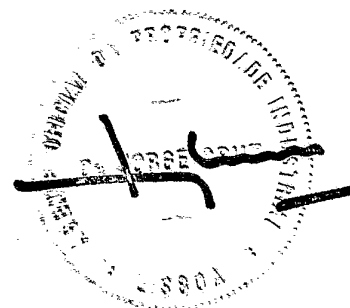


(etileno/octeno, MI 105, densidade 0,953) é fiada em fibras e obtém-se uma teia ligada (tecido). A mistura tem um MI calculado

	1	2	3	4	5
Temperatura de ligação (com relevo/liso)	$\frac{138}{140}$	$\frac{138}{140}$	$\frac{140}{142}$	$\frac{142}{144}$	$\frac{144}{147^*}$
PLI (kgs/cm linear)	$\frac{75}{(13.4)}$	$\frac{224}{(40)}$	$\frac{200}{(35.7)}$	$\frac{200}{(35.7)}$	$\frac{200}{(35.7)}$
Resistência Tênsil do Tecido Normalizado (gramas)	2980	3485	4699	4307	3881

* ponto de colagem

de 35,5 e uma densidade de 0,944. A temperatura de ligação e a resistência tensil do tecido normalizado são indicadas mais abaixo com diferentes temperaturas de ligação. Ver também Quadro IV.



	1	2
Temperatura de ligação (com relevo/liso)	$\frac{118}{120}$	$\frac{118}{120}$
PLI (kgs/ cm linear)	75 (13.4)	200 (35.7)
Resistência Tênsil do Tecido Normalizado (gramas)	2355	2297

Exemplo X

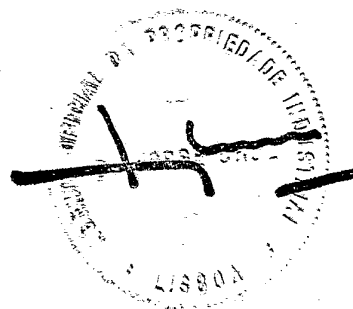
Uma mistura discreta compreendendo 70 por cento em peso de polímero de etileno linear de elevado peso molecular (etileno/octeno, MI 18, densidade 0,93) e 30 por cento em peso de polímero de etileno linear de baixo peso molecular (etileno/octeno, MI 105, densidade 0,953) e tendo um MI calculado de 30,5 e uma densidade de 0,937, é fiada em fibras que são ligadas como um tecido em 3 testes; os dados são indicados mais abaixo. Ver também Quadro IV.



	1	2	3
Temperatura de ligação (com relevo/liso):	$\frac{114}{117}$	$\frac{116}{118}$	$\frac{117}{119}$
PLI (kg/cm linear)	200 (35.7)	200 (35.7)	200 (35.7)
Resistência Tênsil do Tecido Normalizado (gramas)	2190	2243	2586

Exemplo XI (para comparação; não invento reivindicado)

Um polímero de etileno linear simples (etileno/octeno) tendo um MI de 30 e uma densidade de $0,94 \text{ g/cm}^3$ revela ter uma resistência tensil máxima de tecido normalizado de cerca de 1.531 gramas. Ver Quadro IV mais abaixo.

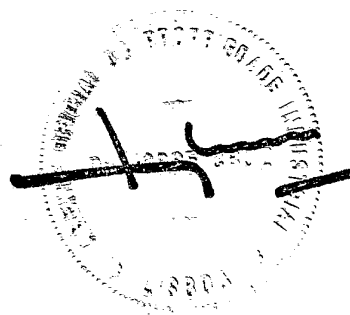


QUADRO IV

					Resistência Tênsil do Tecido Normalizado (gramas)
<u>Exemplo</u>	<u>Tipo</u>	<u>MI</u>	<u>Densidade</u>		
IX	mistura discreta	35,5	0,944		2355
X	mistura discreta	30,5	0,937		2586
XI	LLDPE,	30	0,94		1531

Exemplo XII

Uma mistura discreta compreendendo 71% em peso de um polímero de etileno linear de elevado peso molecular (etileno/-propileno, MI de 8, densidade 0,952) e 29% em peso de polímero de etileno linear de baixo peso molecular (etileno/octeno, MI 105, densidade 0,954) e tendo um MI calculado de 17 e uma densidade de 0,953 g/cm³ é fiada em fibras artificiais que são ligadas num tecido a 200 PLI (35,7 kg/cm linear). Os dados são indicados mais abaixo. Ver também Quadro V mais abaixo.



Temp. ligação	1	2	3	4	5	6	7
(com relevo/liso)	$\frac{116}{118}$	$\frac{117}{119}$	$\frac{118}{120}$	$\frac{119}{121}$	$\frac{120}{122}$	$\frac{121}{123}$	$\frac{122}{124^*}$

1868 2034 2259 2596 2620 3066 3034

Resistência
Tênsil do Tecido
Normalizado
(gramas)

* ponto de colagem

Exemplo XIII (para comparação; não invento reivindicado)

Um polímero de etileno linear simples (copolímero etileno/propileno) tendo um M_i de 17 e uma densidade de $0,95 \text{ g/cm}^3$ é fiado em fibras que são ligadas como um tecido a 200 PLI (35,7 kg/cm linear). Os dados são indicados mais abaixo. Ver também Quadro V mais abaixo.

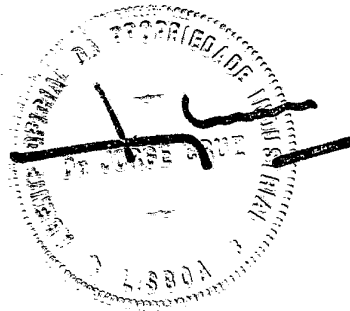


Temp. ligação (com relevo/liso)	$\frac{1}{116}$ $\frac{118}{118}$	$\frac{2}{117}$ $\frac{119}{119}$	$\frac{3}{118}$ $\frac{120}{120}$	$\frac{4}{119}$ $\frac{121}{121}$	$\frac{5}{120}$ $\frac{122^*}{122^*}$
Resistência Tênsil do Tecido Normalizado (gramas)	2016	2213	2202	2749	2837*
* ponto de colagem					

QUADRO V

Resistência
Tênsil
do Tecido
Normalizado
(gramas)

<u>Exemplo</u>	<u>tipo</u>	<u>MI</u>	<u>Densidade</u>	
XII	mistura discreta	17	0,953	3066
XIII	PE linear sozinho	17	0,95	2749



REIVINDICAÇÕES:

1ª. - Processo para a preparação de um tecido, tecido esse que é termicamente ligado ou ligável, a partir de filamentos incluindo fibras artificiais descontínuas de denier fino, tendo um denier médio por filamento na gama de desde 0,1 a 15 d.p.f., e tendo comprimentos de filamento até 30 cm, e em que as fibras artificiais são preparadas a partir de uma mistura fiada em fusão de polímeros de etileno lineares:

caracterizado por a mistura de polímeros nas fibras artificiais ter um valor de Q cerca de 4,5, em que Q é definido como a média ponderada dos pesos moleculares dividida pela média simples dos pesos moleculares, como determinado por cromatografia de permeação de gel.

2ª. - Processo para a preparação de um tecido, tecido esse que é termicamente ligado ou ligável, a partir de filamentos incluindo fibras artificiais descontínuas de denier fino, tendo um denier médio por filamento na gama de desde 0,1 a 15 d.p.f., e tendo comprimentos de filamento até 30 cm, e em que as fibras artificiais são preparadas a partir de uma mistura fiada em fusão de polímeros de etileno lineares:

caracterizado por a mistura de polímeros nas fibras artificiais ter um valor de I_{10}/I_2 de pelo menos 7, em que I_{10} é determinado por condições ASTM D-1238(N), e I_2 é determinado por condições ASTM D-1238(N).

3ª. - Processo de acordo com as Reivindicações 1 ou 2, caracterizado por um tecido não ligado por esse meio preparado ser capaz de ser termicamente ligado de modo a obter-se um tecido mais forte, como determinado por resistência tênsil da tira.

normalizada, numa gama mais ampla de temperaturas de ligação térmica, do que um processo para além disso idêntico utilizado para preparar um produto comparativo em que a mistura de plimeros nas fibras artificiais no produto comparativo tem um valor de Q na gama de desde 3,5 a 4,0 ou um valor de I_{10}/I_2 na gama de desde 6,0 a 6,5.

4a. - Processo de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado por a mistura polimérica nas fibras artificiais ter um valor de Q na gama de desde 5,5 a 6,0.

5a. - Processo de acordo com a Reivindicação 2, caracterizado por a mistura polimérica nas fibras artificiais ter um valor de I_{10}/I_2 na gama de desde 10 a 20.

6a. - Processo de acordo com as Reivindicações 1 ou 2, caracterizado por o tecido termicamente ligado ter uma resistência tênsil de tira normalizada de pelo menos 3.000 g.

7a. - Processo de acordo com a Reivindicação 6, caracterizado por a mistura polimérica ser uma mistura in situ formada durante a polimerização do polímero; e por o tecido termicamente ligado ter uma resistência tênsil de tira normalizada de pelo menos 3.600 g.

8a. - Processo de acordo com a Reivindicação 7, caracterizado por o referido tecido ter uma resistência de tira normalizada de pelo menos 3.700 g.

9a. - Processo de acordo com a Reivindicação 8, caracterizado por os filamentos serem homofilamentos.

10a. - Processo para a mistura de polímeros, caracterizado por a mistura de polímeros ter um valor de I_{10}/I_2 de pelo menos 7 como determinado por ASTM D-1238(N) e (E) respectivamente e ainda por a mistura ser formada por mistura de (A) e (B) em proporções em peso apropriadas em que:

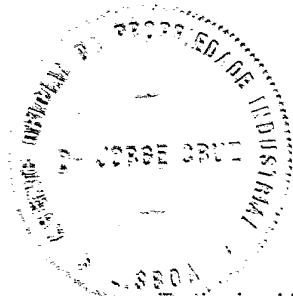
(A) é pelo menos um polímero de etileno linear de elevado peso molecular tendo um MI medido de acordo com ASTM D-1238(E) (190°C/2,16 kg) inferior a 25 g/10 minutos e uma densidade superior a 0,91 g/cm³; e

(B) é pelo menos um polímero de etileno linear de baixo peso molecular tendo um MI medido de acordo com ASTM D-1238 (E) (190°C/2,16 kg) superior a 25 g/10 minutos e uma densidade superior a 0,91 g/cm³.

11a. - Processo de acordo com a Reivindicação 10, caracterizado por a relação entre o polímero de etileno linear de elevado peso molecular e o polímero de etileno linear de baixo peso molecular ser suficiente para proporcionar uma mistura tendo um valor MI na gama de 0,1 a 40 gramas/10 minutos e uma densidade na gama de 0,94 a 0,96 gramas/cm³.

12a. - Processo de Mistura da Reivindicação 10, caracterizado por pelo menos um dos polímeros de etileno lineares compreender um copolímero de etileno com pelo menos uma C₃-C₁₂ olefina.

13a. - Processo de acordo com a Reivindicação 3, caracterizado por pelo menos um dos polímeros de etileno lineares ser um copolímero de etileno e propileno ou octeno.



14a. - Processo de acordo com a Reivindicação 10, caracterizado por a mistura ser uma mistura de polímeros discretos.

15a. - Processo de acordo com a Reivindicação 10, caracterizado por a mistura ser uma mistura in situ formada durante a polimerização.

16a. - Processo de acordo com a Reivindicação 14 ou 15, caracterizado por o polímero de etileno linear de elevado peso molecular ser HDPE, tendo um valor MI dentro da gama de entre 0,1 e 25 gramas/10 minutos e o polímero de etileno linear de baixo peso molecular ser HDPE tendo um valor MI dentro da gama de entre 25 e 300 gramas/10 minutos.

17a. - Processo para a preparação de fibras poliméricas, caracterizado por compreender os passos de:

(A) Fiação em fusão do produto polimérico das Reivindicações 10-16 em filamento fiados em fusão;

(B) Se puxarem os filamentos fiados em fusão a uma velocidade numa gama de desde 60 até 2.000 metros/minuto; e, facultativamente,

(C) Estiramento e/ou ondulamento e/ou corte dos filamentos fiados em fusão por meios convencionais.

Lisboa, 29 de Outubro de 1970

J. PEREIRA DA CRUZ

Agente Oficial da Propriedade Industrial

RUA VICTOR CORDON, 10 - A 3.ª

1200 LISBOA