

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

(21) **PI0806194-7 A2**

(22) Data de Depósito: 16/01/2008  
(43) Data da Publicação: 30/08/2011  
(RPI 2121)



(51) *Int.Cl.:*  
D02G 3/32  
D02G 3/34  
D06P 1/00

(54) Título: **FIO TINGIDO EM CONE**

(30) Prioridade Unionista: 16/01/2007 US 60/885,207

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

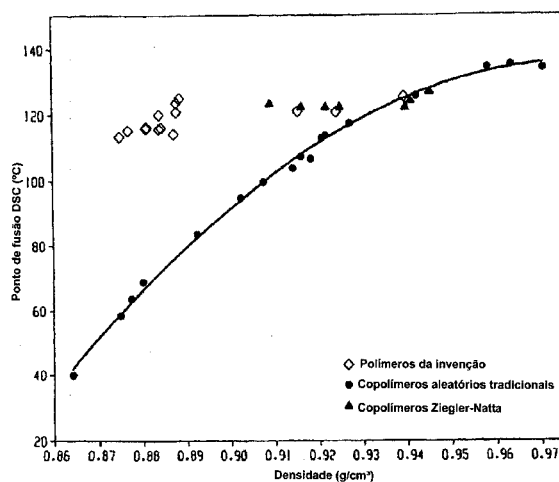
(72) Inventor(es): CHEN, HONGYU, ALBERTO LORA LAMIA , ,  
Debbie Y. Chiu, FABIO D'OTTAVIANO, Hong Peng, JOSE M. REGO ,  
SUPRIYO DAS

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2008051149 de 16/01/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/089224 de 24/07/2008

(57) Resumo: FIO TINGIDO EM CONE. Foram descobertos fios tingidos em cone melhorados que possuem uma combinação balanceada de propriedades desejáveis, inclusive menor quantidade de fibras quebradas e cor substancialmente uniforme. Esses fios tingidos em cone compreendem uma ou mais fibras elásticas e fibras duras, sendo que as fibras elásticas compreendem o produto de reação de pelo menos um polímero em bloco de etileno/olefina e pelo menos um agente reticulador.



"FIO TINGIDO EM CONE".

Campo da invenção

A presente invenção refere-se a fios de polímeros olefínicos em bloco tingidos em cone.

5 Histórioco e resumo da invenção

O tingimento em cone é um processo em batelada utilizado para tingir fios enrolados em torno de um cone. O cone é colocado na máquina para tingimento em cone onde é purgado, tingido, lavado a quente e então lavado a frio.

10 No processo, o fio é frequentemente submetido a temperaturas e pressões de fluxo relativamente altas. Fios tingidos em cone de fibras elásticas com núcleo envolvidos por fibras duras demonstraram ser de difícil fabricação pelo fato de as temperaturas e pressões de  
15 fluxo relativamente altas causarem o rompimento/quebra das fibras elásticas. Assim, o fio tingido em cone resultante possui numerosas fibras fracas ou rompidas.

Foram descobertos fios tingidos em cone melhorados que possuem uma combinação balanceada de propriedades  
20 desejáveis, inclusive menor número de fibras rompidas, e cor substancialmente uniforme. Esses fios tingidos em cone compreende uma ou mais fibras elásticas e fibras duras, sendo que as fibras elásticas compreendem o produto de reação de pelo menos um polímero em bloco de  
25 etileno olefina e pelo menos um agente reticulador, e dito polímero em bloco de etileno olefina é um interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina caracterizado por uma ou mais das seguintes características antes da reticulação:

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

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

35 (b) possui um  $M_w/M_n$  de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, sendo caracterizado por um calor de fusão,  $\Delta H$  em J/g e uma quantidade delta,  $\Delta T$ , em graus Celsius definida como a

diferença de temperatura entre o pico DSC mais alto e o pico CRYSTAF mais alto, onde os valores numéricos de  $\Delta T$  e  $\Delta H$  possuem as seguintes relações:

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

5

J/g,

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

onde o pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF

10 identificável, então a temperatura CRYSTAF é de  $30^\circ\text{C}$ ; ou

(c) é caracterizado por uma recuperação elástica,  $R_e$ , a 300 por cento de deformação e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, e possui uma densidade,  $d$ , em

15 gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos de  $R_e$  e  $d$  satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/  $\alpha$ -olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada:

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

20 (d) possui uma fração molecular que elui entre  $40^\circ\text{C}$  e  $130^\circ\text{C}$  quando fracionada utilizando TREF, sendo que a fração possui um teor de comonômero molar pelo menos 5 por cento maior do que o de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas

25 temperaturas, onde dito interpolímero de etileno aleatório comparável compreende o(s) mesmo(s) comonômero(s) e um índice de fusão, densidade e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento daquele do interpolímero; ou

30 (c) é caracterizado por um módulo de armazenamento a  $25^\circ\text{C}$ ,  $G'(25^\circ\text{C})$  e um módulo de armazenamento a  $100^\circ\text{C}$ ,  $G'(100^\circ\text{C})$ , sendo que a relação de  $G'(25^\circ\text{C})$  para  $G'(100^\circ\text{C})$  está na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 10:135 (f) pelo menos uma fração molecular que elui entre  $40^\circ\text{C}$  e  $130^\circ\text{C}$  quando fracionada utilizando TREF, sendo que a fração possui um índice de bloco de pelo menos 0,5 e de cerca de até 1 e uma distribuição de peso molecular,

Mw/Mn maior que cerca de 1,3 ou

(g) um índice médio de blocos maior que zero e de cerca de até 1,0 e uma distribuição de peso molecular, Mw/Mn, maior que cerca de 1.3.

- 5 As características de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina de (1) a (7) acima são apresentadas com respeito ao interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina antes de qualquer reticulação significativa, ou seja, antes da reticulação. Os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina úteis na presente  
10 invenção são geralmente reticulados até que se obtenham as propriedades desejadas. A utilização das características de (1) a (7) conforme medidas antes da reticulação, não pretende sugerir que o interpolímero não precisa ser reticulado - mas antes que a característica é  
15 medida com respeito ao interpolímero sem reticulação significativa. A reticulação pode ou não alterar cada uma dessas propriedades, dependendo do polímero específico e do grau de reticulação.

#### Breve descrição dos desenhos

- 20 A Figura 1 mostra a relação de ponto de fusão/densidade para os polímeros da invenção (representados por losangos) em comparação com os copolímeros aleatórios tradicionais (representados por círculos) e copolímeros Ziegler-Natta (representados por triângulos);
- 25 A Figura 2 mostra gráficos de DSC-CRYSTAF delta como função de Entalpia de Fusão DSC para diversos polímeros. Os losangos representam copolímeros de etileno/octeno aleatórios; os quadrados representam exemplos de polímero de 1-4; os triângulos representam os exemplos de polímero  
30 de 5-9; e os círculos representam os Exemplos de polímero de 10-19. Os símbolos "X" representam os Exemplos de polímero A\*-F\*;
- A Figura 3 mostra o efeito de densidade sobre a recuperação elástica para películas não orientadas feitas  
35 de interpolímeros da invenção (representados pelos quadrados e círculos) e copolímeros tradicionais (representados pelos triângulos que são os diversos

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

A Figura 5 é um gráfico do teor de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno TREF fracionado versus temperatura de eluição TREF da fração para o polímero do Exemplo 5 (curva 1) e para 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 log de módulo de armazenamento como função de temperatura para copolímero de etileno/1-octeno comparativo (curva 2) e copolímero de propileno/etileno (curva 3) e para dois copolímeros em bloco de etileno/1-octeno da invenção feitos com diferentes quantidades de agente de translado de cadeia (curvas 1);

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

A Figura 8 mostra a tenacidade residual da fibra após tingimento em cone para diversas amostras CSY;

A Figura 9 mostra um gráfico de radiação de feixe de elétrons versus reticulação percentual para um polímero olefínico em bloco;

A Figura 10 mostre as condições de vaporização utilizadas no Exemplo 31;

A Figura 11 mostra os resultados do teste FST do Exemplo 31;

A Figura 12 mostra os valores de  $\Delta E$  médios em todas as camadas, e o  $\Delta E$  entre a camada mais extrema (camada superficial) e a camada mais profunda (camada de núcleo) para o Exemplo 32; e

A Figura 13 mostra um gráfico de valores médios de  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$  utilizados no cálculo de  $\Delta E$  médio para o Exemplo 32.

#### 10 Descrição detalhada da invenção

##### Definições Gerais

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

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

"Elástico" significa que uma fibra pode se recuperar em cerca de pelo menos 50 por cento de seu comprimento esticado após a primeira puxada e após a quarta a 100% de deformação (comprimento dobrado). Elasticidade pode também ser descrita pela "deformação permanente" da fibra. Deformação permanente é o oposto de elasticidade. Uma fibra é esticada até certo ponto e posteriormente retornada à sua posição original antes do esticamento e então novamente esticada. O ponto no qual a fibra começa a puxar uma carga é designado como deformação permanente

percentual. "Materiais elásticos" também são designados no estado da técnica como "elastômeros" e "elastoméricos". O material elástico (às vezes designado como um artigo elástico) inclui o polímero ou a própria  
5 mistura de polímeros, bem como, porém não limitado ao polímero ou à mistura de polímero na forma de uma fibra, película, tira, fita, cinta, folha, revestimento, moldagem e similares. O material elástico preferido é fibra. O material elástico pode ser curado ou não curado,  
10 radiado ou não-radiado, e/ou reticulado ou não-reticulado.

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

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

"Fibra bicomponente" significa uma fibra que possui duas  
20 ou mais regiões ou domínios poliméricos distintos(as). As fibras bicomponente são também conhecidas como fibras conjugadas ou multicomponente. Os polímeros são geralmente diferentes um do outro, embora dois ou mais componentes possam compreender o mesmo polímero. Os  
25 polímeros são dispostos em zonas substancialmente distintas através da seção transversal da fibra bicomponente e, geralmente, estendem-se continuamente no sentido do comprimento da fibra bicomponente. A configuração de uma fibra bicomponente pode ser, por  
30 exemplo, uma disposição bainha/núcleo (na qual um polímero é contornado por outro), uma disposição lado a lado, uma disposição de "torta" ou uma disposição de "ilhas no mar". As fibras bicomponente são ainda descritas nas patentes americanas Nos. 6.225.243;  
35 6.140.442; 5.382.400; 5.336.552 e 5.108.820.

"Fio" significa uma extensão contínua de filamentos trançados ou de outra forma entrelaçados que podem ser

usados na manufatura de tecidos de teia e trama ou tecidos de malha e outros artigos. O fio pode ser revestido ou não revestido. O fio revestido é um fio pelo menos parcialmente envolvido por um revestimento externo de outra fibra ou material, tipicamente uma fibra natural tal como algodão ou lã.

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

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

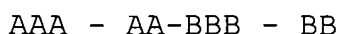
O termo "interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina" geralmente refere-se a polímeros compreendendo etileno e uma  $\alpha$ -olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Preferivelmente, etileno compreende a maior parte da fração molar do polímero total, ou seja, o etileno compreende pelo menos cerca de 50 moles por cento do polímero total. Mais preferivelmente, etileno compreende pelo menos cerca de 60 moles por cento, pelo menos cerca de 70 moles por cento, ou pelo menos cerca de 80 moles por cento, com o restante substancial do polímero total compreendendo pelo menos um outro comonômero que é preferivelmente uma  $\alpha$ -olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Para muitos copolímeros de etileno/octeno, a composição preferida compreende um teor de etileno superior a cerca de 80 moles por cento do polímero total e um teor de octeno de cerca de 10 a cerca de 15,

preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 20 moles por cento do polímero total. Em algumas concretizações, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina não incluem aqueles produzidos com baixos rendimentos ou numa quantidade menor ou como sub-produto de um processo químico. Embora os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina possam ser misturados com um ou mais polímeros, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina produzidos dessa forma são substancialmente puros e freqüentemente compreendem um componente principal do produto de reação de um processo de polimerização.

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

$$(AB)_n$$

onde n é pelo menos 1, preferivelmente um número inteiro maior que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ou maior. "A" representa um bloco ou segmento duro e "B" representa um bloco ou segmento mole. Preferivelmente, As e Bs são ligados de forma substancialmente linear, ao contrário de uma forma substancialmente ramificada ou substancialmente na forma de estrela. Em outras concretizações, os blocos A e os blocos B são aleatoriamente distribuídos ao longo da cadeia polimérica. Em outras palavras, os copolímeros em bloco geralmente não possuem uma estrutura como segue:



Em outras concretizações ainda, os copolímeros em bloco

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

Os polímeros em multibloco compreendem tipicamente diversas quantidades de segmentos "duros" e "moles". Segmentos "duros" referem-se a blocos de unidades polimerizadas em que o etileno está presente numa quantidade maior que cerca de 95 por cento em peso, e preferivelmente maior que cerca de 98 por cento em peso, com base no peso do polímero. Em outras palavras, o teor de comonômero (teor de monômeros que não etileno) nos segmentos duros é inferior a cerca de 5 por cento em peso, e preferivelmente inferior a cerca de 2 por cento em peso, com base no peso do polímero. Em algumas concretizações, os segmentos duros compreendem todo ou substancialmente todo o etileno. Segmentos "moles", por outro lado, referem-se a blocos de unidades polimerizadas nos quais o teor de comonômero (teor de monômeros que não etileno) é maior que cerca de 5 por cento em peso, preferivelmente maior que cerca de 8 por cento em peso, maior que cerca de 10 por cento em peso ou maior que cerca de 15 por cento em peso, com base no peso do polímero. Em algumas concretizações, o teor de comonômero nos segmentos moles pode ser maior que cerca de 20 por cento em peso, maior que cerca de 25 por cento em peso, maior que cerca de 30 por cento em peso, maior que cerca de 35 por cento em peso, maior que cerca de 40 por cento em peso, maior que cerca de 45 por cento em peso, maior que cerca de 50 por cento em peso, ou maior que cerca de 60 por cento em peso.

Os segmentos moles podem estar frequentemente presentes

num interpolímero em bloco de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 99 por cento em peso do peso total do interpolímero em bloco, preferivelmente de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 95 por cento em peso, de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 90 por cento em peso, de cerca de 15 por cento em peso a cerca de 85 por cento em peso, de cerca de 20 por cento em peso a cerca de 80 por cento em peso, de cerca de 25 por cento em peso a cerca de 75 por cento em peso, de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 70 por cento em peso, de cerca de 35 por cento em peso a cerca de 65 por cento em peso, de cerca de 40 por cento em peso a cerca de 60 por cento em peso, ou de cerca de 45 por cento em peso a cerca de 55 por cento em peso do peso total do interpolímero em bloco. Ao contrário, os segmentos duros podem estar presentes em faixas similares. A porcentagem em peso de segmento mole e a porcentagem em peso de segmento duro pode ser calculada com base nos dados obtidos de DSC ou NMR. Tais métodos e cálculos são descritos num Pedido de Patente Americana concomitantemente depositado No. série 11/376.835, Documento de Procurador No. 385063-999558, intitulada "Ethylene/ $\alpha$ -Olefin Block Interpolymers", depositada em 15 de março de 2006, em nome de Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt, et.al. e cedido à Dow Global Technologies, Inc., cuja descrição foi aqui incorporada por referência em sua totalidade.

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

O termo "copolímero em multibloco" ou "copolímero segmentado" refere-se a um polímero compreendendo duas ou

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

Na descrição a seguir, todos os números descritos na presente invenção são valores aproximados, independentemente se a palavra "cerca de" ou "aproximado" for utilizada em relação aos mesmos. Eles podem variar em 1 por cento, 2 por cento, 5 por cento, ou às vezes, 10 a 20 por cento. Sempre que uma faixa numérica com um limite inferior,  $R^L$  e um limite superior,  $R^U$ , for descrita, qualquer número enquadrado na faixa é especificamente descrito. Em especial, os números seguintes dentro da

faixa são especificamente descritos:  $R=R^L+k*(R^U-R^L)$ , onde  $k$  é uma variável variando de 1 por cento a 100 por cento com um incremento de 1 por cento, ou seja,  $k$  é 1 por cento, 2 por cento, 3 por cento, 4 por cento, 5 por cento...50 por cento, 51 por cento, 52 por cento..., 95 por cento, 96 por cento, 97 por cento, 98 por cento, 99 por cento, ou 100 por cento. Além disso, qualquer faixa numérica definida por dois números  $R$ , conforme definida acima, é também especificamente descrita.

#### 10 Interpolímeros de Etileno/ $\alpha$ -Olefina

Os polímeros olefínicos em bloco, como por exemplo, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina nas concretizações da invenção (também designado "interpolímero da invenção" ou "polímero da invenção") compreendem etileno e um ou mais comonômeros de  $\alpha$ -olefina 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 interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina são caracterizados por um ou mais dos aspectos descritos abaixo.

Num aspecto, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -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 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:

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

30  $T_m \geq -6288,1 + 13141(d) - 6720,3(d)^2$ , 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 tradicionais de etileno/ $\alpha$ -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 situa-se entre cerca de 0,87 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 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/ $\alpha$ -olefina compreendem, na forma polimerizada, etileno e uma ou mais  $\alpha$ -olefinas e são caracterizados por uma  $\Delta T$ , em graus Celsius, definida como a temperatura para o pico mais alto de Calorimetria Diferencial Exploratória ("DSC") menos a temperatura para o pico de Fracionamento por Análise de Cristalização ("CRYSTAF") mais alto e um calor de fusão em J/g,  $\Delta T$  e  $\Delta H$  satisfazem as seguintes relações:
- $\Delta T > -0,1299 (\Delta H) + 62,81$ , e preferivelmente
- $\Delta T \geq 0,1299 (\Delta H) + 64,38$ , e mais preferivelmente,
- $\Delta T \geq 0,1299 (\Delta H) + 65,95$ ,
- para  $\Delta H$  até 130 J/g. Além disso,  $\Delta T$  é igual a ou maior que 48°C para  $\Delta H$  maior que 130 J/g. O pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo (ou seja, o pico deve representar pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo) e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF é de 30°C, e  $\Delta H$  é o valor numérico do calor de fusão em J/g. Mais preferivelmente, o pico CRYSTAF mais alto contém pelo menos 10 por cento do polímero cumulativo. A Figura 2 mostra os dados plotados para os polímeros da invenção bem como os exemplos comparativos. As áreas de pico integrado e as temperaturas de pico são calculadas através do programa de desenho computadorizado fornecido pelo fabricante do instrumento. A linha diagonal mostrada para os polímeros comparativos de etileno octeno

aleatórios corresponde à equação  $\Delta T = -0,1299 (\Delta H) + 62,81$ .

Em outro aspecto ainda, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina possuem uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionados utilizando Fracionamento por Eluição e Elevação de Temperatura ("TREF"), caracterizado pelo fato de dita fração ter um teor de comonômero molar maior, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior do que o de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o interpolímero de etileno aleatório comparável contém o(s) mesmo(s) comonômero(s) e possui um índice de fusão, densidade e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento da do interpolímero em bloco. Preferivelmente, o  $M_w/M_n$  do interpolímero comparável está também na faixa de 10 por cento daquele do interpolímero em bloco e/ou o interpolímero comparável possui o teor de comonômero total na faixa de 10 por cento em peso daquele do interpolímero em bloco.

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

$Re > 1481-1629(d)$ ; e preferivelmente

$Re \geq 1491-1629(d)$ ; e mais preferivelmente

$Re \geq 1501-1629(d)$ ; e ainda mais preferivelmente

$Re \geq 1511-1629(d)$ .

A Figura 3 mostra o efeito da densidade sobre a recuperação elástica para películas não orientadas feitas com certos interpolímeros da invenção e copolímeros

aleatórios tradicionais. Para a mesma densidade, os interpolímeros da invenção possuem recuperações elásticas substancialmente mais altas.

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

Em outras concretizações, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina compreendem, na forma polimerizada, pelo menos 50 moles por cento de etileno e uma deformação permanente à compressão a 70°C inferior a 80 por cento, preferivelmente inferior a 70 por cento ou inferior a 60 por cento, o mais preferivelmente inferior a 40 a 50 por cento e até próximo de zero por cento.

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

Em outro 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 múltiplos (ou seja, pelo menos dois blocos), ou segmentos de duas ou mais unidades de 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 5 40°C e 130°C (porém 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), 10 possuir um teor de comonômero molar médio maior, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior do que o de um pico de interpolímero de etileno aleatório comparável à mesma temperatura de eluição e expandido utilizando um 15 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 em relação ao 20 interpolímero em bloco. Preferivelmente, o  $M_w/M_n$  do interpolímero comparável situa-se 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 25 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 30 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 até a linha de 35 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/ $\alpha$ -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 da invenção pode ser determinado fazendo-se referência a essa curva de calibração utilizando sua relação de área FWHM de metila:metileno [ $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ ] 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 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.

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 a temperaturas de eluição equivalentes. Esse resultado é

característico do interpolímero da invenção e acredita-se que seja devido à presença de blocos diferenciados nas cadeias poliméricas, de natureza tanto cristalina como amorfa.

- 5 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
- 10 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
- 15 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
- 20 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.
- 25 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
- 30 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
- 35 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 em relação à 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.

Preferivelmente, os interpolímeros acima são interpolímeros de etileno e pelo menos uma  $\alpha$ -olefina, especialmente os interpolímeros tendo uma densidade de polímero total de cerca de 0,855 a cerca de 0,935 g/cm<sup>3</sup>, e mais especialmente para polímeros tendo mais de cerca de 1 mol 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 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 pelo menos uma alfa-olefina, especialmente aqueles interpolímeros que possuem uma densidade de polímero total de cerca de 0,855 a cerca de 0,935 g/cm<sup>3</sup>, e mais especialmente para os polímeros que possuem mais que cerca de 1 mol 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 (-

0,2013)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.

- 5 Em outro aspecto ainda, o polímero da invenção é um interpolímero olefínico, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizado por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades monoméricas
- 10 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
- 15 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
- 20 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:
- 25  $T_m \geq (-5,5926)(\text{mol por cento de comonômero na fração}) + 135,90$

- Em outro aspecto ainda, o polímero da invenção é um interpolímero olefínico preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na
- 30 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
- 35 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 tiver uma temperatura de eluição ATREF maior ou igual a cerca de 76°C, possui uma entalpia de fusão (calor de fusão) medida por DSC, correspondente à equação:

- 5 Calor de fusão (J/g)  $\leq$  (3,1718) (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  
10 de que toda fração que tenha uma temperatura de eluição ATREF entre 40°C e inferior a cerca de 76°C, possui uma entalpia de fusão (calor de fusão) medida por DSC, correspondente à equação:

- 15 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/>).  
20

O "modo de composição" do detector é equipado com um sensor de medição (CH<sub>2</sub>) e sensor de composição (CH<sub>3</sub>) que são filtros de infravermelho de banda estreita fixa na região de 2800-3000 cm<sup>-1</sup>. O sensor de medição detecta os  
25 carbonos de metileno (CH<sub>2</sub>) no polímero (que diretamente refere-se à concentração de polímero em solução) enquanto o sensor de composição detecta os grupos metila (CH<sub>3</sub>) do polímero. A relação matemática do sinal de composição (CH<sub>3</sub>) dividido pelo sinal de medição (CH<sub>2</sub>) é sensível ao  
30 teor de comonômero do polímero medido em solução e sua resposta é calibrada com padrões de copolímero de etileno alfa-olefínicos conhecidos.

O detector quando utilizado com instrumento ATREF provê tanto um resposta ao sinal de concentração (CH<sub>2</sub>) como de  
35 composição (CH<sub>3</sub>) do polímero eluído durante o processo ATREF. Uma calibração específica de polímero pode ser criada medindo-se a relação de área do CH<sub>3</sub> para CH<sub>2</sub> 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  
5 relação das áreas para a resposta individual de  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  (ou seja, a relação de área  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  versus o teor de comonômero).

A área dos picos pode ser calculada utilizando-se um cálculo de largura máxima/metade do máximo (FWHM) após  
10 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 [ $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ ] do detector infravermelho ATREF, onde o pico  
15 mais alto é identificado a partir da linha de base, e então a área FWHM é determinada. Para uma distribuição medida utilizando um pico ATREF, a área FWHM é definida como a área sob a curva entre T1 e T2, onde T1 e T2 são pontos determinados, à esquerda e à direita do pico  
20 ATREF, dividindo a altura do 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.

A aplicação de espectroscopia infravermelha para medir o  
25 teor de comonômero em polímeros nesse método ATREF-infravermelho é, em princípio, similar à dos sistemas GPC/FTIR, conforme descrito nas seguintes referências: Markovich, Ronald P.; Hazlitt, Lonnie G.; Smith, Linley; "Development of gel-permeation chromatography-Fourier  
30 transform infrared spectroscopy for characterization of ethylene-based polyolefin copolymers". Polymeric Materials Science and Engineering (1991), 65, 98-100; e Deslauriers, P.J.; Rohlfing, D.C., Shieh, E.T.; "Quantifying short chain branching microstructures in  
35 ethylene-1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR)", Polymer (2002), 43, 59-170,

ambos aqui incorporados por referência em sua totalidade. Em outras concretizações, o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina da invenção é caracterizado por um índice médio de bloco, ABI, maior que zero e até cerca de 1,0 e uma  
 5 distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , maior que cerca de 1,3. O índice médio de bloco, ABI, é a média em peso do índice de bloco ("BI") para cada uma das frações obtidas em TREF preparatório de 20°C a 110°C, com um incremento de 5°C:

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

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

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

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

onde  $T_x$  é a temperatura de eluição TREF para a fração  $i$ th (preferivelmente expressa em Kelvin),  $P_x$  é a fração molar de etileno para a fração  $i$ th, que pode ser medida através de NMR ou IR conforme descrito acima.  $P_{AB}$  é a fração  
 20 molar de etileno do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina total (antes do fracionamento), que também pode ser medida através de NMR ou IR.  $T_A$  e  $P_A$  são a temperatura de eluição ATREF e a fração molar de etileno para "segmentos duros" puros (que referem-se aos segmentos cristalinos do  
 25 interpolímero). Como uma aproximação de primeira ordem, os valores de  $T_A$  e  $P_A$  são ajustados àqueles para homopolímero de polietileno de alta densidade, se os valores reais para os "segmentos duros" não estiverem disponíveis. Para os cálculos aqui efetuados,  $T_A$  é de  
 30 372°K,  $P_A$  é 1.

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

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

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

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

$T_{x0}$  é a temperatura ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma fração molar de etileno de  $P_x$ .  $T_{x0}$  pode ser calculado a partir 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 a partir de  $\ln P_{x0} = \alpha/T_x + \beta$ .

Uma vez obtido o índice de bloco (BI) para cada fração TREF preparatória, o índice médio de bloco em peso, ABI, para o polímero total pode ser calculado. Em algumas concretizações, o ABI é maior que zero, porém menor que cerca de 0,3 ou de cerca de 0,1 a cerca de 0,3. Em outras concretizações, o ABI é maior que cerca de 0,3 e de cerca de até 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/ $\alpha$ -olefina da invenção é que o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -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  $\alpha$ -olefina, os polímeros da invenção preferivelmente possuem (1) um PDI de pelo menos 1,3, mais preferivelmente de pelo menos 1,5, pelo menos 1,7, ou pelo menos 2,0, e o mais preferivelmente de pelo menos 2,6, até um valor máximo de 5,0, mais preferivelmente até um valor máximo de 3,5, e especialmente até um máximo de 2,7; (2) um calor de fusão de 80 J/g ou menos; (3) um teor de etileno de pelo menos

50 por cento em peso; (4) uma temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , inferior a  $-25^{\circ}\text{C}$ , mais preferivelmente inferior a  $-30^{\circ}\text{C}$ , e/ou (5) uma e apenas uma  $T_m$ .

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

20 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  $90^{\circ}\text{C}$ , bem como um módulo de flexão de 3 kpsi (20 MPa) a 13 kpsi (90 MPa). Alternativamente, os  
25 interpolímeros da invenção podem ter uma profundidade de penetração de análise termomecânica de 1 mm a uma temperatura de pelo menos  $104^{\circ}\text{C}$ , bem como um módulo de flexão de pelo menos 3 kpsi (20 MPa). Podem ser caracterizados como tendo uma resistência à abrasão (ou  
30 perda de volume) inferior a  $90\text{ mm}^{-3}$ . A Figura 7 mostra o TMA (1mm) versus módulo de flexão para os polímeros da invenção, em comparação com outros polímeros conhecidos. Os polímeros da invenção possuem balanço de flexibilidade-resistência térmica significativamente  
35 melhor do que os outros polímeros.

Adicionalmente, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -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/ $\alpha$ -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/ $\alpha$ -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/cm<sup>3</sup> e preferivelmente para polímeros contendo etileno de 0,85g/cm<sup>3</sup> a 0,97 g/cm<sup>3</sup>. Em certas concretizações, a densidade dos polímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina varia de 0,860 a 0,925 g/cm<sup>3</sup> ou 0,867 a 0,910 g/cm<sup>3</sup>.

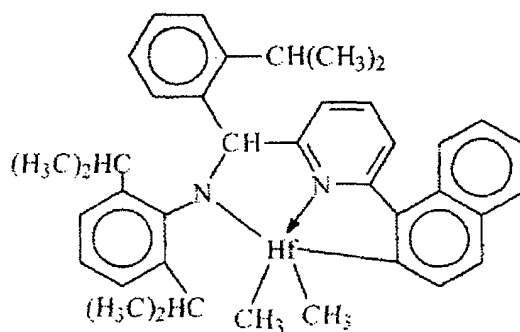
O processo para fabricar os polímeros foi descrito nos pedidos de patente: Pedido provisório americano No. 60/553.906, depositado em 17 de março de 2004; Pedido provisório americano No. 60/662.937, depositado em 17 de março de 2005; Pedido provisório americano No. 60/662.939, depositado em 17 de março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

a mistura ou produto de reação resultante da combinação de:

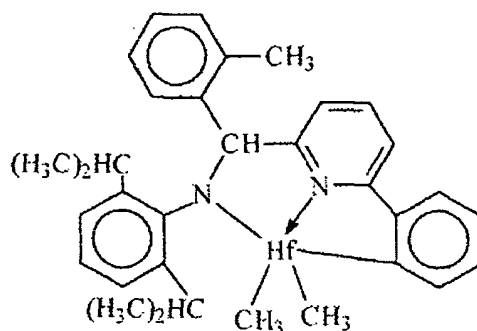
- (A) um primeiro catalisador de polimerização de olefina tendo um alto índice de incorporação de comonômero,
- 5 (B) um segundo catalisador de polimerização de olefina tendo um índice de incorporação de comonômero inferior a 90 por cento, preferivelmente inferior a 50 por cento, o mais preferivelmente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

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

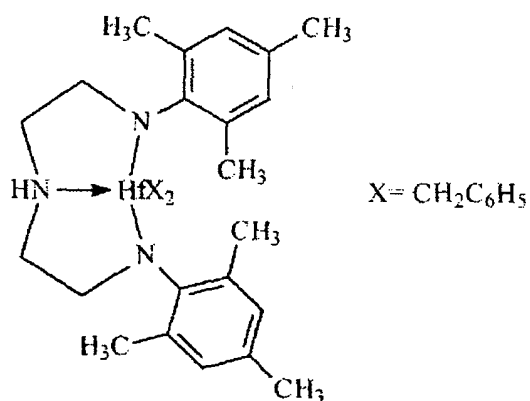
- Catalisador (A1) é dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido) (2-isopropilfenil) ( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.



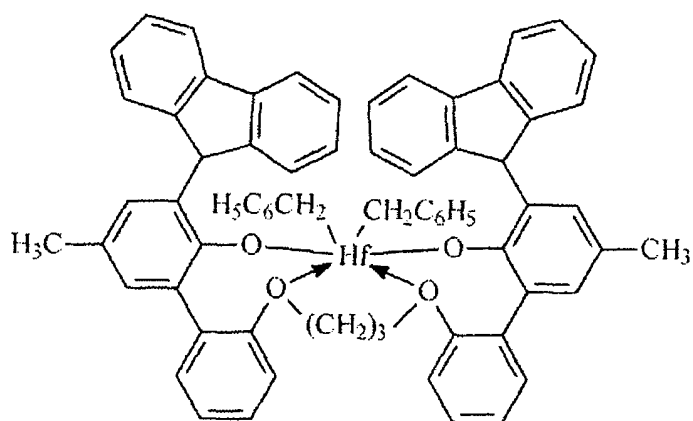
- Catalisador (A2) é dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido) (2-metilfenil) (1,2-fenileno(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.



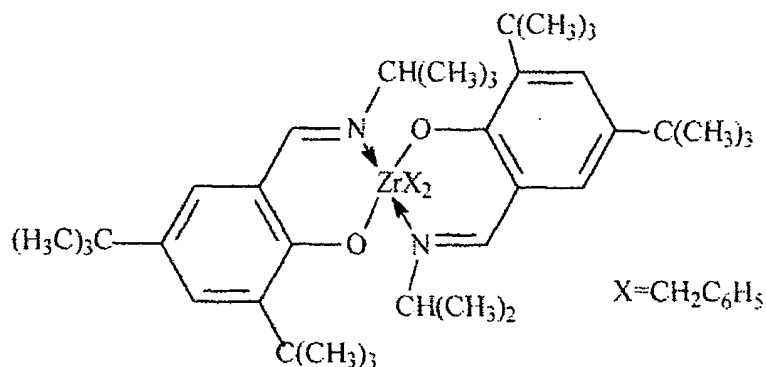
Catalisador (A3) é dibenzil bis[N,N'-(2,4,6-tri(metilfenil)amido)etilenodiamino] háfnio.



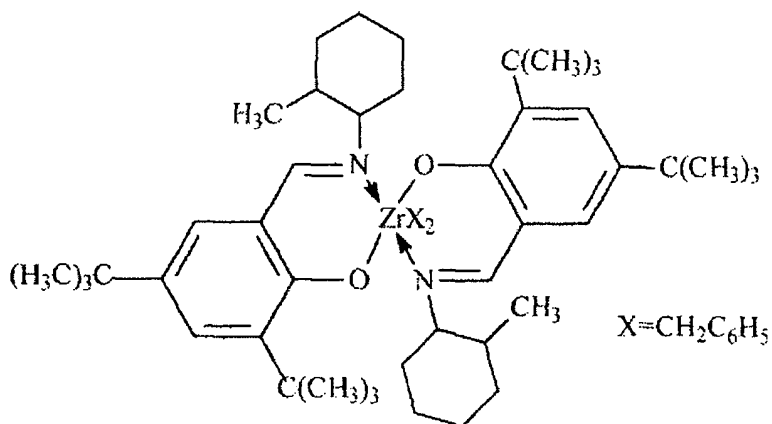
Catalisador (A4) é dibenzil bis(2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexano-1,2-diil zircônio (IV), preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2004/0010103.



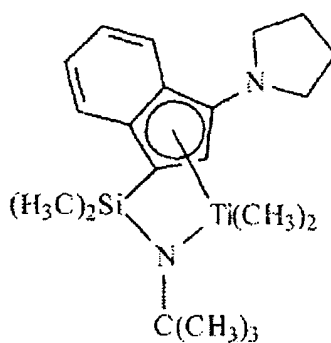
Catalisador (B1) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-tert-butylfenileno) (1-(N-(1-metiletil)imino)metil) (2-oxoil)zircônio



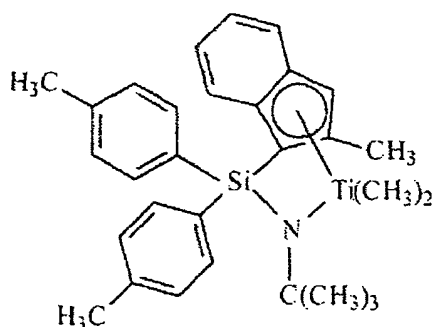
Catalisador (B2) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-  
 butilfenileno) (1-(N-(2-metilciclohexil)-imino)metil) (2-  
 oxoil) zircônio



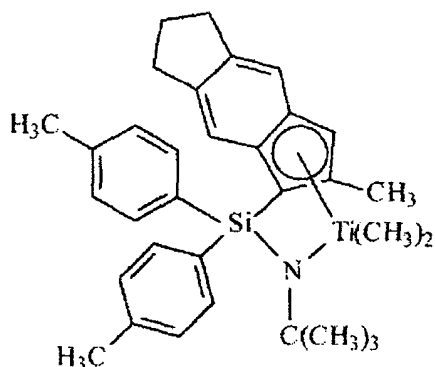
Catalisador (C1) é dimetil (t-butilamido)dimetil(3-N-  
 5 pirrolil-1,2,3,3a,7a,  $\eta$ -inden-1-il)silanotitânio  
 preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos  
 de USP 6.268.444;



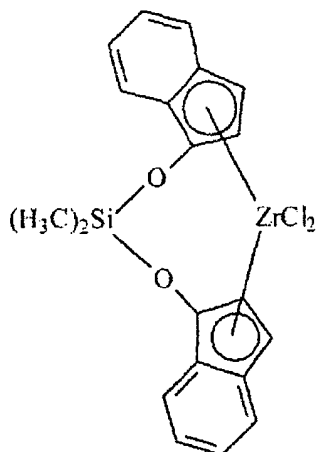
Catalisador (C2) é dimetil (t-butilamido)di(4-  
 10 metilfenil) (2-metil-1,2,3,3a,7a,  $\eta$ -inden-1-  
 il)silanotitânio preparado substancialmente de acordo com  
 os ensinamentos de US-A-2003/004286;



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



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



Agentes de Translado

Os agentes de translado empregados incluem dietilzinco,  
 10 di(i-butil)zinco, di(n-hexil)zinco, trietilalumínio,  
 triocetilalumínio, 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.

- 10 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
- 15 etileno e uma olefina  $C_{3-20}$  ou cicloolefina, e o mais especialmente etileno e uma  $\alpha$ -olefina  $C_{4-20}$ , usando catalisadores múltiplos que são incapazes de interconversão. Ou seja, os catalisadores são quimicamente distintos. Sob condições de polimerização em
- 20 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
- 25 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

30 monômero com cristalinidade ou módulo equivalente, os interpolímeros da invenção possuem resistência térmica melhor (mais alta) quando medida através de ponto de

35

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.

- 5 Se comparado com um copolímero aleatório contendo os mesmos monômeros e teor de monômero, os interpolímeros da invenção possuem deformação permanente à compressão mais baixa, particularmente a temperaturas elevadas, relaxação de tensão mais baixa, resistência à fluência mais alta, 10 resistência à ruptura mais alta, resistência à bloqueio mais alta, instalação mais rápida devido à temperatura de cristalização (solidificação) mais alta, recuperação mais alta (especialmente a temperaturas elevadas), melhor resistência à abrasão, maior força de retração, e melhor 15 aceitação de óleo e carga.

- Os interpolímeros da invenção também exibem uma relação exclusiva de cristalização e distribuição de ramificação. Ou seja, os interpolímeros da invenção possuem uma diferença relativamente grande entre a temperatura de 20 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 nível de monômero ou misturas físicas de polímeros, tal como uma mistura de um polímero de alta densidade e de um 25 copolímero de densidade mais baixa, a uma densidade total equivalente. Acredita-se que essa característica exclusiva dos interpolímeros da invenção deve-se à distribuição inédita do comonômero em blocos na cadeia polimérica principal. Em especial, os interpolímeros da 30 invenção podem compreender blocos alternados de teor de comonômero diferente (incluindo blocos de homopolímero). Os interpolímeros da invenção também podem compreender uma distribuição em número e/ou tamanho de bloco de blocos de polímero de densidade e teor de comonômero 35 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 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 aleatórios ou em bloco, mesmo com valores PDI inferiores a 1,7, ou mesmo inferiores a 1,5, até mesmo inferiores a 1,3.

Além disso, os interpolímeros da invenção podem ser preparados utilizando técnicas para influenciar o grau ou nível de formação de blocos (ou seja, a magnitude do índice de blocos para uma fração específica ou para todo o polímero). Ou seja, a quantidade de comonômero e a extensão de cada bloco ou segmento de polímero pode ser alterada controlando-se a relação e o tipo de 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 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 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 eficientemente suprimidas. Conseqüentemente, observa-se pouca ou nenhuma eliminação de  $\beta$ -hidreto na polimerização de misturas de comonômero de etileno/ $\alpha$ -olefina de acordo com concretizações da invenção e os blocos cristalinos resultantes são altamente ou substancialmente completamente lineares, possuindo pouca ou nenhuma ramificação de cadeia longa.

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

Os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina utilizados nas concretizações da invenção são preferivelmente interpolímeros de etileno com pelo menos uma  $\alpha$ -olefina  $C_3$ - $C_{20}$ . Copolímeros de etileno e uma  $\alpha$ -olefina  $C_3$ - $C_{20}$  são especialmente preferidos. Os interpolímeros podem ainda compreender diolefina  $C_4$ - $C_{18}$  e/ou alquenilbenzeno. Comonômeros insaturados apropriados úteis para polimerização com etileno incluem, por exemplo, monômeros etilenicamente insaturados, dienos conjugados ou não-conjugados, polienos, alquenilbenzenos, etc. Exemplos de tais comonômeros incluem  $\alpha$ -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 preferidos. Outros monômeros incluem estireno, ou  
5 estirenos substituídos com halo ou alquila, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, e naftênicos (ex: ciclopenteno, ciclohexeno, e cicloocteno).

Embora os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina sejam  
10 polímeros preferidos, outros polímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina podem também ser usados. Olefinas conforme utilizadas na presente invenção referem-se a uma família de compostos baseados em hidrocarboneto insaturado com pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono. Dependendo  
15 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,  
20 ciclopenteno, dicitopentadieno 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  
25 diolefina  $C_4$ - $C_{20}$ .

Exemplos de monômeros olefínicos incluem, porém não se restringem a propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, e 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-  
30 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, dicitopentadieno, cicloocteno, dienos  $C_4$ - $C_{20}$ , inclusive, porém não limitado  
35 a 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, outras  $\alpha$ -olefinas  $C_4$ - $C_{20}$  e similares. Em certas concretizações, a

$\alpha$ -olefina é propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno ou uma combinação dos mesmos. Embora qualquer hidrocarboneto contendo um grupo vinila possa ser potencialmente utilizado nas concretizações da invenção, questões práticas tais como disponibilidade de monômero, custo e a capacidade de convenientemente remover monômero não reagido do polímero resultante podem tornar-se mais problemáticas, à medida que o peso molecular do monômero torna-se alto demais.

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

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

norbornenos, tais como o 5-metileno-2-norborneno (MNB); 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, e norbornadieno. Dos  
 5 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-  
 10 etilideno-2-norborneno (ENB) e 1,4-hexadieno (HD).

Uma classe de polímeros desejáveis que pode ser preparada de acordo com as concretizações da invenção são os interpolímeros elastoméricos de etileno, uma  $\alpha$ -olefina  $C_3$ - $C_{20}$ , especialmente propileno, e opcionalmente um ou  
 15 mais monômeros de dieno.  $\alpha$ -olefinas preferidas para uso nesta concretização da presente invenção são designadas pela fórmula  $CH_2=CHR^*$ , onde  $R^*$  é um grupo alquila linear ou ramificado de 1 a 12 átomos de carbono. Exemplos de  $\alpha$ -olefinas apropriadas incluem, porém não se restringem a  
 20 propileno, isobutileno, 1-butenos, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno. Uma  $\alpha$ -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  
 25 para uso na preparação de tais polímeros, especialmente polímeros do tipo EPDM em multibloco, incluem dienos conjugados ou não-conjugados, de cadeia linear ou ramificada, cíclicos ou policíclicos compreendendo de 4 a 20 carbonos. Dienos preferidos incluem 1,4-pentadieno,  
 30 1,4-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, diciticlopentadieno, ciclohexadieno, e 5-butilideno-2-norborneno. Um dieno especialmente preferido é o 5-etilideno-2-norborneno.

Devido ao fato de os polímeros contendo dieno  
 35 compreenderem segmentos ou blocos alternados contendo maiores ou menores quantidades do dieno (inclusive nenhum) e  $\alpha$ -olefina (inclusive nenhuma), a quantidade

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

Em algumas concretizações, os interpolímeros da invenção feitos com dois catalisadores que incorporam quantidades de comonômero diferentes possuem uma relação de peso de blocos formados de 95:5 a 5:95. Os polímeros elastoméricos possuem desejavelmente um teor de etileno de 20 a 90 por cento, um teor de dieno de 0,1 a 10 por cento, e um teor de  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -olefina de 20 a 35 por cento.

Os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -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/ $\alpha$ -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 americanas Nos. 4.762.890, 4.927.888 e 4.950.541, cujas descrições foram aqui incorporadas por referência em sua totalidade. Um grupo funcional particularmente útil é o anidrido málico.

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

#### Métodos de Teste

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

#### Método GPG para as Amostras 1-4 e A-C

Um robô automatizado para manuseio de líquido equipado 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 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 até 1mg/ml utilizando o robô automatizado para manuseio de líquido e a agulha aquecida ajustada em 160°C.

5 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  
10 móvel através de três colunas Plgel de 10 micrômetros ( $\mu\text{m}$ ) Mista B 300mm x 7,5 mm dispostas em série e aquecidas até 160°C. Um detector Polymer Labs ELS 1000 é utilizado com o Evaporador ajustado em 250°C, o Nebulizador é ajustado em 165°C e a taxa de fluxo de  
15 nitrogênio ajustada em 1,8 SLM a uma pressão de 60-80 psi (400-600 kPa)  $\text{N}_2$ . As amostras de polímero são aquecidas até 160°C e cada amostra injetada num laço de 250  $\mu\text{l}$  utilizando o robô de manueio de líquido e uma agulha aquecida. São utilizadas análises em série das amostras  
20 de polímero utilizando dois laços ligados e injeções de sobreposição. Os dados de amostra são coletados e analisados utilizando-se Software Symyx Epoch<sup>TM</sup>. Os picos são manualmente integrados e as informações sobre peso molecular reportadas sem correção contra uma curva de  
25 calibração padrão de poliestireno.

#### Método CRYSTAF Padrão

As distribuições de ramificação são determinadas através de fracionamento por análise de cristalização (CRYSTAF) utilizando uma unidade CRYSTAF 200 da PolymerChar,  
30 Valencia, Espanha. As amostras são dissolvidas em 1,2,4-triclorobenzeno a 160°C (0,66mg/mL) durante 1 hora e 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  
35 utilizado para medir as concentrações da solução de polímero. A concentração solúvel cumulativa é medida à medida que o polímero cristaliza enquanto a temperatura é

reduzida. A derivada analítica do perfil cumulativo reflete a distribuição de ramificação de cadeia curta do polímero.

A temperatura de pico CRYSTAF e a área são identificadas pelo módulo de análise de pico incluída no software CRYSTAF (Versão 2001.b, PolymerChar, Valencia, Espanha). A rotina de identificação de pico CRYSTAF identifica uma temperatura de pico como um máximo na curva  $dW/dT$  e a área entre as maiores inflexões positivas em qualquer 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 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 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 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°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 em taxa de fluxo de aquecimento (W/g) com respeito à linha de

referência linear traçada entre  $-30^{\circ}\text{C}$  e o final da fusão. O calor de fusão é medido como a área sob a curva de fusão entre  $-30^{\circ}\text{C}$  e o final da fusão utilizando uma linha de referência linear.

5 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 10  $140^{\circ}\text{C}$ . 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 15 (BHT). As amostras são preparadas agitando-se levemente durante 2 horas a  $160^{\circ}\text{C}$ . 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 20 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 25 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. 30 Os padrões de poliestireno são dissolvidos a  $80^{\circ}\text{C}$  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 35 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.

#### 5 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.

#### 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/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

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 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 relaxação de tensão.

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  
5 ASTM D-2457.

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

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

A histerese a 100% e 300% é determinada a partir de carga cíclica até 100% e 300% de deformação utilizando amostras de microtração ASTM D 1708 com um instrumento Instron<sup>TM</sup>. A amostra é carregada e descarregada a 267 min<sup>-1</sup> durante  
20 3 ciclos a 21°C. Os experimentos cíclicos a 300% e 80°C são conduzidos utilizando uma câmara ambiental. No experimento a 80°C, a amostra é deixada equilibrar durante 45 minutos à temperatura de teste antes do teste. No experimento cíclico com 300% de deformação e a 21°C, a  
25 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  
30 recuperação percentual é definida como:

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

onde  $\epsilon_f$  é a deformação considerada para a carga cíclica e  $\epsilon_s$  é a deformação na qual a carga retorna à linha de referência durante o primeiro ciclo de descarga.

A relaxação de tensão é medida a uma deformação de 50 por  
35 cento e 37°C durante 12 horas utilizando um instrumento

INSTRON™ equipado com uma câmara ambiental. A geometria de calibração foi de 76 mm x 25 mm x 0,4 mm. Após equilibrar a 37°C durante 45 minutos na câmara ambiental, a amostra foi estirada até 50% de deformação a 333%min<sup>-1</sup>.

- 5 A tensão foi registrada como função de tempo durante 12 horas. A relaxação de tensão percentual após 12 horas foi calculado utilizando a fórmula:

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

- 10 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 INSTRON™. A

- 15 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<sup>-1</sup> a 21°C até que se quebre. A energia de ruptura é calculada como a área sob a curva de tensão-alongamento  
20 até deformação na carga máxima. É reportada uma média de pelo menos 3 amostras.

#### TMA

A Análise Termomecânica (Temperatura de Penetração) é conduzida em discos moldados por compressão com 30mm de  
25 diâmetro x 3,3mm de espessura, formados a 180°C e sob pressão de moldagem de 10 MPa durante 5 minutos e então resfriados rapidamente ao ar. O instrumento utilizado é o TMA 7 da Perkin Elmer. No teste, uma sonda com ponta com 1,5mm de raio (P/N N519-0416) é aplicada à superfície do  
30 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 na amostra.

- 35 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 fixadores 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 fixadores separados em 10mm (separação de pega  $\Delta L$ ) 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  $\Delta L$  aumenta com a temperatura, especialmente acima do ponto de fusão ou de amolecimento da amostra de polímero. O teste para na temperatura máxima ou quando o espaço entre os fixadores 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 190°C/10 kg.

#### ATREF

A análise de Fracionamento por Eluição e Elevação de Temperatura Analítica (ATREF) é conduzida de acordo com o método descrito em USP 4.798.081 e Wilde, L.; Ryle, T.R.; 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 triclorobenzeno e deixada cristalizar numa coluna

contendo um suporte inerte (esfera de aço inoxidável) reduzindo-se lentamente a temperatura para 20°C a uma taxa de resfriamento de 0,1°C/min. A coluna é equipada com um detector infravermelho. Uma curva de cromatograma ATREF é então gerada eluindo-se a amostra cristalizada de polímero da coluna aumentando-se lentamente a temperatura do solvente de eluição (triclorobenzeno) de 20 para 120°C a uma taxa de 1,5°C/min.

#### Análise $^{13}\text{C}$ NMR

As amostras são preparadas adicionando-se aproximadamente 3g de uma mistura 50/50 de tetracloroetano- $\text{d}^2$ /ortodichlorobenzeno a uma amostra de 0,4 g num tubo NMR 10mm. As amostras são dissolvidas e homogeneizadas aquecendo-se o tubo e seu conteúdo até 150°C. Os dados são coletados utilizando um espectrômetro JEOL ECLIPSE<sup>TM</sup> 400 MHz ou um espectrômetro Varian Unity PLUS<sup>TM</sup> 400 MHz, correspondendo a uma frequência de ressonância  $^{13}\text{C}$  de 100,5 MHz. Os dados são adquiridos utilizando 4000 transientes por arquivo de dados com um retardo de repetição de pulso de 6 segundos. Para obter sinal-ruído mínimo para análise quantitativa, arquivos de dados múltiplos são adicionados. A largura espectral é de 25.000 Hz com um tamanho de arquivo mínimo de pontos de dados de 32K. As amostras são analisadas a 130°C numa sonda de banda larga de 10mm. A incorporação de comonômero é determinada utilizando um método tríade Randall (Randall, J.C.; JMS-Rev.Macromol.Chem.Phys., C29, 201-317 (1989) aqui incorporado por referência em sua totalidade.

#### Fracionamento de Polímero através de TREF

O fracionamento TREF em larga escala é conduzido dissolvendo-se 15-20g de polímero em 2 litros de 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) agitando-se por 4 horas a 160°C. A solução de polímero é forçada com 15 psig (100 kPa) de nitrogênio numa coluna de aço de 3 polegadas por 4 pés (7,6cm x 12 cm) carregada com uma mistura 60:40 (v:v) de glóbulos de vidro esféricos de qualidade técnica de malha

30-40 (600-425  $\mu\text{m}$ ) (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 é imersa numa camisa de óleo termicamente controlada, ajustada inicialmente em 160°C. A coluna é primeiramente resfriada balisticamente em até 125°C, e então lentamente resfriada para 20°C a 0,04°C por minuto e mantida durante 1 hora. TCB fresco é introduzido a cerca de 65 ml/min enquanto a temperatura é aumentada para 0,167°C por minuto.

Porções de eluente de aproximadamente 2000 ml da coluna TREF preparatória são coletadas num coletor de fração aquecida de 16 estações. O polímero é concentrado em cada fração utilizando um evaporador rotativo até que permaneça cerca de 50 a 100 ml da solução de polímero. As soluções concentradas são deixadas repousar da noite para o dia antes da adição de metanol excedente, filtração e enxágüe (aprox. 300-500 ml de metanol incluindo o enxágüe final). A etapa de filtração é realizada numa estação de filtração de 3 posições assistida por vácuo utilizando papel de filtro revestido com 5,0  $\mu\text{m}$  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

A Resistência de Fundido (MS) é medida utilizando-se um reômetro capilar adaptado 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 polegada/minuto (2,54 cm/minuto). A temperatura padrão de teste é de 190°C. A amostra é puxada uniaxialmente para um conjunto de "nips" de aceleração localizados 100mm abaixo da matriz com uma aceleração de 2,4mm/seg<sup>2</sup>. A força de tração necessária é registrada como função da

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 estiramento, a força de tração antes do início da ressonância de estiramento foi considerada como resistência de fundido. A resistência de fundido é registrada em centiNewtons ("cN").

#### Catalisadores

O termo "da noite para o dia", se utilizado, refere-se a um tempo de aproximadamente 16-18 horas, o termo "temperatura ambiente" refere-se a uma temperatura de 20-25°C e o termo "alcanos mistos" refere-se a uma mistura comercialmente obtida de hidrocarbonetos alifáticos C<sub>6-9</sub> disponível no comércio sob a marca ISOPAR E® da Exxon Mobil Chemical Company. Caso o nome de um composto na presente invenção não esteja de acordo com sua representação estrutural, a representação estrutural terá prioridade. A síntese de todos os complexos metálicos e a preparação de todos os experimentos de triagem/identificação foram conduzidas numa atmosfera de nitrogênio seco utilizando 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

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

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

oxoil)zircônio

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

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

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

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

25 Uma solução de bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imina (7,63g, 23,2 mmol) em 200 ml de tolueno é lentamente adicionada a uma solução de  $Zr(CH_2Ph)_4$  (5,28g, 11,6 mmol) em 600 ml de tolueno. A solução amarelo-escura resultante é agitada durante 1 hora a  $25^{\circ}C$ . A solução é diluída com 680 ml de tolueno para dar uma solução com uma concentração de 0,00783M.

Cocatalisador 1. Uma mistura de sais de tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(alquil  $C_{14-18}$ )amônio (adiante designado borato de armênio), preparada através de reação de uma trialquilamina de cadeia longa (ARMEEN<sup>TM</sup>M2HT, da Akzo Nobel, Inc.), HCl e  $Li[B(C_6F_5)_4]$ , substancialmente conforme descrito em USP

5.919.9883, Ex. 2.

Cocatalisador 2 - Sal de bis(tris(pentafluorofenil)-alumano)-2-undecilimidazolidade de C<sub>14-18</sub> alquildimetilamônio misto, preparado de acordo com USP 6.395.671, Ex. 16.

Agentes de Translado. Os agentes de translado empregados incluem dietilzinco (DEZ, SA1), di(i-butil)zinco (SA2), di(n-hexil)zinco (SA3), trietilalumínio (TEA, SA4), trioctilalumínio (SA5), trietilgálio (SA6), i-butilalumínio bis(dimetil(t-butil)siloxano) (SA7), i-butilalumínio bis(di(trimetilsilil)amida) (SA8), di(piridina-2-metóxido)de n-octilalumínio (SA9), bis(n-octadecil)i-butilalumínio (SA10), i-butilalumínio bis(di(n-pentil)amida) (SA11), bis(2,6-di-t-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 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 copolimerização de etileno são conduzidas a 130°C e 200 psi (1,4 MPa) com etileno sob demanda utilizando 1,2 equivalentes de cocatalisador 1 com base no catalisador total utilizado (1,1 equivalentes 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 controladas com agitação provida por palhetas de agitação individuais. O

5 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

10 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

15 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

20 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

25 vácuo e secados durante 12 horas a 60°C. Os tubos contendo polímero seco são pesados e a diferença entre esse peso e o peso vazio dá o rendimento líquido do polímero. Os resultados estão contidos na Tabela 1. Na Tabela 1 e em outra parte do pedido, os compostos

30 comparativos são indicados com um asterisco (\*).

Os Exemplos 1-4 demonstram a síntese de copolímeros lineares em bloco através da presente invenção conforme evidenciado pela formação de um copolímero de MWD muito estreito, essencialmente monomodal quando DEZ está

35 presente e de um produto de distribuição de peso molecular amplo, bimodal (uma mistura de polímeros produzidos separadamente) na ausência de DEZ. Devido ao

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

5 densidade.

Tabela 1

Ex.	Cat. (A1) ( $\mu\text{mol}$ )	Cat. (B1) ( $\mu\text{mol}$ )	Cocat ( $\mu\text{mol}$ )	MMAO ( $\mu\text{mol}$ )	Agente de translado ( $\mu\text{mol}$ )	Rendimento (g)	Mn	Mw/Mn	hexilas <sup>1</sup>
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 <sup>2</sup>	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

<sup>1</sup> teor de cadeia C<sub>6</sub> ou maior por 1000 carbonos<sup>2</sup> 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.

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

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  
25 por cento. A diferença entre DSC  $T_m$  e  $T_{Crystaf}$  é de 54,6°C.

A curva DSC para o polímero do Exemplo 4 mostra um pico com um ponto de fusão de 104,5°C ( $T_m$ ) com um calor de fusão de 170,7 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra  
30 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 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  
35 com uma área de pico de 29,4 por cento. Esses dois valores são consistentes com uma resina de baixa densidade. A diferença entre DSC  $T_m$  e  $T_{Crystaf}$  é de

41,8°C.

A curva DSC para o Comparativo B mostra um ponto de fusão de 129,8°C (T<sub>m</sub>) 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 densidade é alta. A diferença entre o DSC T<sub>m</sub> e T<sub>Crystaf</sub> é de 47,4°C.

A curva DSC para o Comparativo C mostra um ponto de fusão de 125,3°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 143,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais 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<sub>m</sub> e T<sub>Crystaf</sub> é de 43,5°C.

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

As polimerizações em solução contínua são conduzidas num reator autoclave controlado por computador equipado com um agitador interno. Solvente de alcanos mistos purificado (ISOPAR<sup>TM</sup> E 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 e um termopar interno. A alimentação de solvente ao reator é medida através de um controlador de massa-fluxo. Uma bomba diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e a pressão ao reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral é tomada para prover fluxos de jato para as linhas de injeção de catalisador e cocatalisador 1 e para o agitador do reator. Esses fluxos são medidos através de medidores de fluxo de massa Micro-Motion e controlados através de válvulas de controle ou através de ajuste manual de válvulas de agulha. O solvente restante é combinado com 1-octeno, etileno, e hidrogênio (quando 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 do 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 <sub>6</sub> H <sub>16</sub> kg/hr	Solv.	H <sub>2</sub> kg/hr	T °C	Cat Al <sup>2</sup> ppm	Fluxo por catAl <sup>1</sup> kg/hr	Cat B <sub>2</sub> <sup>3</sup> ppm	Fluxo B <sub>2</sub> kg/hr	Conc. DEZ %	Fluxo DEZ kg/hr	Conc. cocat ppm	Cocat kg/hr	Fluxo [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]/ [DEZ] <sup>4</sup>	Taxa de polímero <sup>5</sup> kg/hr	Conv % <sup>6</sup>	Sólidos %	Efic. <sup>7</sup>
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

<sup>1</sup> padrão cm<sup>3</sup>/min<sup>2</sup> Dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido] (2-isopropilfenil) (α-naftalen-2-diil) (6-piridin-2-diil)metano]háfnio<sup>3</sup> Dibenzil bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butyl)fenil)imino)zircônio<sup>4</sup> razão molar no reator<sup>5</sup> taxa de produção de polímero<sup>6</sup> conversão percentual de etileno no reator<sup>7</sup> eficiência, kg polímero/g M onde g M = g Hf + g Zr

Tabela 3 - Propriedades de Polímeros Representativos

Ex.	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	I <sub>2</sub>	I <sub>10</sub>	I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Calor de fusão (J/g)	T <sub>m</sub> <sup>-</sup> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>crystaf</sub> (°C)	T <sub>m- crystaf</sub> (°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

Os polímeros resultantes são testados através de 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°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 60,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 47,6°C com uma área de pico de 59,5 por cento. O delta entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 72,0°C.
- 10 A curva DSC para o polímero do Exemplo 6 mostra um pico com um ponto de fusão de 115,2°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 60,4 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 44,2°C com uma área de pico de 62,7 por cento. O delta entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 71,0°C.
- 15 A curva DSC para o polímero do Exemplo 7 mostra um pico com um ponto de fusão de 121,3°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 69,1 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 49,2°C com uma área de pico de 29,4 por cento. O delta entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 72,1°C.
- 20 A curva DSC para o polímero do Exemplo 8 mostra um pico com um ponto de fusão de 123,5°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 67,9 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 80,1°C com uma área de pico de 12,7 por cento. O delta entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 43,4°C.
- 25 A curva DSC para o polímero do Exemplo 9 mostra um pico com um ponto de fusão de 124,6°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 73,5 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 80,8°C com uma área de pico de 16,0 por cento. O delta entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 43,8°C.
- 30 A curva DSC para o polímero do Exemplo 10 mostra um pico com um ponto de fusão de 115,6°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 60,7 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 40,9°C com uma área de pico de 52,4 por cento. O delta entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 74,7°C.
- 35 A curva DSC para o polímero do Exemplo 11 mostra um pico com um ponto de fusão de 113,6°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 70,4 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 39,6°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 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 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 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 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 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 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 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°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 174,8 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 79,9°C com uma área de pico de 87,9 por cento. O delta entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 45,0°C.

A curva DSC para o polímero do Comparativo D mostra um pico com um ponto de fusão de 37,3°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 31,6 J/g. A curva CRYSTAF correspondente não mostra nenhum pico igual a ou acima de 30,0°C. Esses dois valores são compatíveis com uma resina de baixa densidade. O delta entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 7,3°C.

A curva DSC para o polímero do Comparativo E mostra um pico com um ponto de fusão de 124,0°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 179,3 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 79,3°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<sub>m</sub> e TCrystaf é de 44,6°C.

A curva DSC para o polímero do Comparativo F mostra um pico com um ponto de fusão de 124,8°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 90,4 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 77,6°C com uma área de pico de 19,5 por cento. A separação entre os dois picos é compatível com a presença tanto de um polímero de alta cristalinidade como de um polímero de baixa cristalinidade. O delta entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 47,2°C.

#### Teste de Propriedade Física

As amostras de polímero são avaliadas quanto às propriedades físicas tais como propriedades de resistência a alta temperatura, conforme comprovado pelo teste de temperatura TMA, resistência à blocagem de pelota, recuperação a alta temperatura, deformação permanente à compressão a alta temperatura e relação de módulo de armazenamento, G'(25° C)/G'(100°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),

5 Comparativo I é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (AFFINITY® PL1840, da The Dow Chemical Company), Comparativo J é um copolímero em tribloco de estireno/butadieno/estireno hidrogenado (KRATON™ G1652, da KRATON Polymers), Comparativo K é um

10 vulcanizado termoplástico (TPV, uma mistura de poliolefina contendo nela disperso um elastômero reticulado). Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades Mecânicas a Alta Temperatura

Ex.	Penetração TMA-1mm (°C)	Resistência à blocagem de pelota lb/pé <sup>2</sup> (kPa)	G' (25 °C) / G' (100 °C)	Recuperação 300% deformação (80 °C) (percentual)	Deformação permanente à compressão (70 °C) (percentual)
D*	51	-	9	Falha	-
E*	130	-	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 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

5 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

10 os polímeros novos possuem melhor estabilidade dimensional a temperaturas mais altas, se comparados com uma mistura física. O Comparativo J (um SEBS comercial) possui uma boa temperatura TMA de 1mm de cerca de 107°C, mas uma deformação permanente à compressão muito precária

15 (alta temperatura 70°C) de cerca de 100%, tendo também apresentado falha na recuperação (quebra de amostra) durante uma recuperação de deformação de 300% a alta temperatura (80°C). Assim, os polímeros exemplificados possuem uma combinação inédita de propriedades não

20 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

25 mistura física (Comparativo F) possui uma relação de módulo de armazenamento de 9 e um copolímero de etileno/octeno aleatório (Comparativo G) de densidade similar possui uma relação de módulo de armazenamento de magnitude maior (89). É desejável que a relação de módulo

30 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

35 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 à blocagem de pelota melhorada. Em especial, o Exemplo 5 apresenta uma  
5 resistência à blocagem de pelota de 0 MPa, significando que é de livre escoamento sob as condições testadas, em comparação com os Comparativos F e G que mostram considerável blocagem. A resistência à blocagem é importante já que o embarque a granel de polímeros com  
10 altas resistências de blocagem pode resultar em aglomeração ou aderência do produto quando do armazenamento ou embarque, resultando em propriedades precárias de manuseio.

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 Comparativos F, G, H e J possuem uma  
20 deformação permanente à compressão a 70°C de 100 por cento (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 à Temperatura Ambiente

Ex.	Módulo de flexão (Mpa)	Módulo de tração (Mpa)	Resist. à tração (Mpa) <sup>1</sup>	Alongamento na ruptura <sup>1</sup> (%)	Resist. à tração (Mpa)	Alongamento na ruptura (%)	Abrasão: perda de volume (nm <sup>3</sup> )	Resist. à ruptura com entalhe por tração (mJ)	Recuperação 100% Deformação 21°C (%)	Recuperação 300% deformação 21°C (%)	Tensão retrativa a 150 % de deformação (kPa)	Deformação permanente à 21°C (%)	Relaxação <sup>2</sup> 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	-

<sup>1</sup> Testado a 51 cm/minuto<sup>2</sup> 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 uma perda de volume inferior a cerca de 90 mm<sup>3</sup>, preferivelmente inferior a cerca de 80 mm<sup>3</sup>, e especialmente inferior a cerca de 50 mm<sup>3</sup>. Nesse teste, números mais altos indicam perda de volume maior e conseqüentemente, menor resistência à abrasão.

A resistência ao rasgamento, medida pela resistência à ruptura com entalhe por tração dos polímeros da invenção é geralmente de 1000 mJ ou maior, conforme mostra a Tabela 5. A resistência à 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 ao rasgamento 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 seriam 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 a relaxação de tensão (a 50% de deformação) é também melhorada (menor) nos polímeros da invenção, se comparados, por exemplo, ao Comparativo

- G. Menor relaxação de tensão significa que o polímero retém melhor sua força em aplicações tais como fraldas e outras peças de vestuário, quando se deseja retenção de propriedades elásticas por longos períodos de tempo a temperaturas corporais.

#### 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 translação de cadeia empregado na polimerização.

#### Extrações de Copolímeros em Multibloco

- Os estudos de extração dos polímeros dos Exemplos 5, 7 e Comparativo E são conduzidos. Nos experimentos, a amostra de polímero é pesada em dedal de extração de frita de vidro e adaptada num 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 restante no extrator é devolvido 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 já 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 para o frasco. O hexano é removido por evaporação sob vácuo à temperatura ambiente, e qualquer resíduo restante no frasco é transferido para um frasco já 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 <sub>8</sub> Mol por cento <sup>1</sup>	Solúvel em hexano (g)	Solúvel em hexano (percentual)	C <sub>8</sub> mol por cento <sup>1</sup>	Resíduo C <sub>8</sub> mol por cento <sup>1</sup>
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

<sup>1</sup> Determinado por <sup>13</sup>C NMR

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

Para os Exemplos 19A-I

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

Para o Exemplo 19J

As polimerizações em solução contínua são conduzidas num reator autoclave controlado por computador equipado com um agitador interno. Solvente de alcanos mistos purificado (ISOPAR<sup>TM</sup>E 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 e um termopar interno. A alimentação de solvente ao reator é medida através de um controlador de massa-fluxo. Uma bomba diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e a pressão ao reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral é tomada para

prover fluxos de jato para as linhas de injeção de catalisador e cocatalisador 1 e para o agitador do reator. Esses fluxos são medidos através de medidores de fluxo de massa Micro-Motion e controlados através de

5 válvulas de controle ou através de ajuste manual de 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

10 necessário. A temperatura da solução de solvente/monômero é controlada mediante o uso de um trocador de calor antes do ingresso no reator. A corrente entra pelo fundo do reator. As soluções de componente catalisador são medidas utilizando-se bombas e medidores de fluxo de massa e são

15 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

20 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

25 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.

Os detalhes e resultados do processo estão contidos na

30 Tabela 8. As propriedades do polímero selecionado estão contidas nas Tabelas 9A-C.

Na Tabela 9B, os exemplos da invenção 19F e 19G mostram a baixa deformação imediata em torno de 65-70% deformação, após 50% alongamento.



- <sup>1</sup> padrão cm<sup>3</sup>/min  
<sup>2</sup> Dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido] (2-isopropilfenil) ( $\alpha$ -naftalen-2-diil) (6-piridin-2-diil)metano]háfénio  
<sup>3</sup> Dimetil bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)zircônio dimetila  
<sup>4</sup> ppm no produto final calculado por balanço de massa  
<sup>5</sup> taxa de produção de polímero  
<sup>6</sup> porcentagem em peso de conversão de etileno no reator  
<sup>7</sup> eficiência, kg polímero/g M onde g M = g Hf + g Zr

Tabela 9A- Propriedades Físicas de Polímero

No. Ex.	Densidade (g/cc)	I <sub>2</sub>	I <sub>10</sub>	I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Calor de fusão (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>CRYSTAF</sub> (°C)	T <sub>m</sub> -T <sub>CRYSTAF</sub> (°C)	Área de pico CRYSTAF (% em peso)
19A	0,8781	0,9	6,4	6,9	123700	61000	2,0	56	119	97	46	73	40
19B	0,8749	0,9	7,3	7,8	133000	44300	3,0	52	122	100	30	92	76
19C	0,8753	5,6	38,5	6,9	81700	37300	2,2	46	122	100	30	92	8
19D	0,8770	4,7	31,5	6,7	80700	39700	2,0	52	119	97	48	72	5
19E	0,8750	4,9	33,5	6,8	81800	41700	2,0	49	121	97	36	84	12
19F	0,8652	1,1	7,5	6,8	124900	60700	2,1	27	119	88	30	89	89
19G	0,8649	0,9	6,4	7,1	135000	64800	2,1	26	120	92	30	90	90
19H	0,8654	1,0	7,0	7,1	131600	66900	2,0	26	118	88	-	-	-
19I	0,8774	11,2	75,2	6,7	66400	33700	2,0	49	119	99	40	79	13
19J	0,8995	5,6	39,4	7,0	75500	29900	2,5	101	122	106	-	-	-

Tabela 9B - Propriedades Físicas Poliméricas de Película Moldada por Compressão

Exemplo	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Índice de fusão (g/10 min)	Deform. permanente após 100% deformação (%)	Deform. permanente após 300% deformação (%)	Deform. permanente após 500% deformação (%)	Recupe- ração após 100% (%)	Recupe- ração após 300% (%)	Recupe- ração após 500% (%)
19A	0,878	0,9	15	63	131	85	79	74
19B	0,877	0,88	14	49	97	86	84	81
19F	0,865	1	-	-	70	-	87	86
19G	0,865	0,9	-	-	66	-	-	87
19H	0,865	0,92	-	39	-	-	87	-

Tabela 9C - Índice Médio de Bloco para Polímeros Representativos<sup>1</sup>

Exemplo	Zn/C <sub>2</sub> <sup>2</sup>	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 relativas ao cálculo dos  
5 índices de bloco para os diversos polímeros estão  
descritas no Pedido de Patente Americana No. Série  
11/376.835, intitulado "Ethylene- $\alpha$ -Olefin  
Interpolymers" depositado em 15 de março de 2006, em  
nome de Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt, et al., e  
10 concedido a Dow Global Technologies Inc., cuja  
descrição foi aqui incorporada por referência em sua  
totalidade.
2.  $Zn/C_2 \times 1000 = (\text{fluxo de alimentação Zn} \times \text{concentração Zn} / 1000000 / \text{Mw de Zn}) (\text{fluxo de alimentação de etileno total} \times (\text{taxa de conversão de etileno 1-fracionada}) / \text{Mw de Etileno}) \times 1000$ . Queira observar que "Zn" em  
15 "Zn/C<sub>2</sub>\*1000" refere-se à quantidade de zinco em dietil zinco ("DEZ") utilizada no processo de polimerização, e "C<sub>2</sub>" refere-se à quantidade de etileno utilizada no  
20 processo de polimerização.

Exemplos 20 e 21

O interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina dos Exemplos 20 e 21 foram preparados de forma substancialmente similar à dos Exemplos 19A-1 acima com as condições de polimerização  
25 mostradas na tabela 11 abaixo. Os polímeros exibiram as propriedades mostradas na Tabela 10. A Tabela 10 também mostra aditivos adicionados ao polímero.

Tabela 10 - Propriedades e Aditivos dos Exemplos 20-21

	Exemplo 20	Exemplo 21
Densidade (g/cc)	0,8800	0,8800
MI	1,3	1,3
Aditivos	Água DI 100 Irgafos 168 1000 Irganox 1076 250 Irganox 1010 200 Chimmasorb 2020 100	Água DI 75 Irgafos 168 1000 Irganox 1076 250 Irganox 1010 200 Chimmasorb 2020 80
Divisão segmento duro (% peso)	35%	35%

O Irganox 1010 é tetracismetileno(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinamato)metano. Irganox 1076 é octadecil-3-(3'-5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)propionato. Irgafos 168 é tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito. Chimasorb 2020 é o polímero 1,6-hexanodiamina, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) com 2,3,6-tricloro-1,3,5-triazina, produtos de reação com N-butil-1-butanamina e N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina.

Tabela 11 - Condições de Polimerização para os Exemplos 20-21

Ex.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> lb/h	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> lb/h	Solv. lb/h	H <sub>2</sub> Scm <sup>1</sup>	T °C	Conc. cat Al <sup>2</sup> ppm	Fluxo Cat Al lb/h	Conc. cat B <sup>3</sup> ppm	Fluxo cat B <sup>2</sup> lb/h	Conc.DEZ % em peso
20	130,7	196,17	712,68	1767	120	499,98	1,06	298,89	0,57	4.809423
21	132,13	199,22	708,23	1572	120	462,4	1,71	298,89	0,6	4,999847

Tabela 11 - Condições de Polimerização para os Exemplos 20-21 (continuação)

Ex.	Fluxo DEZ lb/h	Conc. cocat1 ppm	Fluxo cocat1 lb/h	Conc. cocat2 ppm	Fluxo Cocat2 lb/h	[Zn] <sup>4</sup> em polímero ppm	Taxa de polímero <sup>5</sup> lb/h	Conv <sup>6</sup> % peso polímero	Efic. <sup>7</sup>
20	0,48	5634,36	1,24	402,45	0,478	131	177	89,25	252,04
21	0,47	5706,4	1,61	289,14	1,36	129	183	89,23	188,11

\*comparativo, não exemplo da invenção

<sup>1</sup> padrão cm<sup>3</sup>/min

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

<sup>3</sup> Dibenzil bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)zircônio

<sup>4</sup> ppm Zinco no produto final calculado por balanço de massa

<sup>5</sup> taxa de produção de polímero

<sup>6</sup> porcentagem em peso de conversão de etileno no reator

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

Fibras Adequadas para o Fio Tingido em Cone da presente invenção.

As fibras adequadas para o fio tingido em cone da presente invenção tipicamente compreende uma ou mais  
5 fibras elásticas, sendo que as fibras elásticas compreendem o produto de reação de pelo menos um polímero em bloco de etileno olefina e pelo menos um agente reticulador apropriado. As fibras são preferivelmente  
10 fibras filamentosas. Conforme aqui utilizado, "agente reticulador" é qualquer meio que reticula uma ou mais, preferivelmente a maioria, das fibras. Assim, os agentes reticuladores podem ser compostos químicos, porém não necessariamente. Agentes reticuladores, conforme aqui  
15 utilizado, também incluem irradiação de feixe de elétrons, irradiação beta, irradiação gama, irradiação corona, silanos, peróxidos, compostos de alila e radiação UV com ou sem catalisador de reticulação. As patentes americanas Nos. 6.803.014 e 6.667.351 descrevem métodos utilizando irradiação de feixe de elétrons que podem ser  
20 usados nas concretizações da invenção. Tipicamente, fibras suficientes são reticuladas numa quantidade tal que o tecido possa ser tingido. Essa quantidade varia dependendo do polímero específico empregado e das propriedades desejadas. Porém, em algumas concretizações,  
25 a porcentagem de polímero reticulado é cerca de pelo menos 5 por cento, preferivelmente de cerca de pelo menos 10, mais preferivelmente de cerca de pelo menos 15 por cento em peso a cerca de no máximo 75, preferivelmente no máximo 65, preferivelmente de cerca de no máximo 50 por  
30 cento, mais preferivelmente de cerca de no máximo 40 por cento, conforme medido pela porcentagem em peso de géis formados de acordo com o método descrito no Exemplo 30.

As fibras tipicamente possuem um alongamento de filamento na ruptura de dita fibra maior que cerca de 200%,  
35 preferivelmente maior que cerca de 210%, preferivelmente maior que cerca de 220%, preferivelmente maior que cerca de 230%, preferivelmente maior que cerca de 240%,

preferivelmente maior que cerca de 250%, preferivelmente maior que cerca de 260%, preferivelmente maior que cerca de 270%, preferivelmente maior que cerca de 280%, podendo ser tão alto quanto 600%, de acordo com ASTM D2653-01 (alongamento no primeiro teste de ruptura de filamento).  
 5 As fibras da presente invenção são ainda caracterizadas por ter (1) relação de carga a 200% alongamento/carga a 100% alongamento maior ou igual a cerca de 1,5, preferivelmente maior ou igual a cerca de 1,6,  
 10 preferivelmente maior ou igual a cerca de 1,7, preferivelmente maior ou igual a cerca de 1,8, preferivelmente maior ou igual a cerca de 1,9, preferivelmente maior ou igual a cerca de 2,0, preferivelmente maior ou igual a cerca de 2,1,  
 15 preferivelmente maior ou igual a cerca de 2,2, preferivelmente maior ou igual a cerca de 2,3, preferivelmente maior ou igual a cerca de 2,4, podendo ser tão alto quanto 4 de acordo com ASTM D2731-01 (sob força a um alongamento específico na forma acabada da  
 20 fibra).

A poliolefina pode ser selecionada de qualquer polímero em bloco de etileno olefina. Um polímero olefínico em bloco especialmente preferível é um interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, sendo que o interpolímero de  
 25 etileno/ $\alpha$ -olefina possui uma ou mais das características seguintes antes da reticulação:

- (1) um índice médio de blocos maior que zero e de cerca de até 1,0 e uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , superior a cerca de 1,3; ou
- 30 (2) pelo menos uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada utilizando TREF, caracterizada pelo fato de a fração ter um índice de blocos de pelo menos 0,5 e de cerca de até 1; ou
- (3) um  $M_w/M_n$  de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos  
 35 um ponto de fusão,  $T_m$ , em graus Celsius, e uma densidade,  $d$ , em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de  $T_m$  e  $d$  correspondem à relação:

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

(4) um  $M_w/M_n$  de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, sendo caracterizado por um calor de fusão,  $\Delta H$  em J/g e uma quantidade delta,  $\Delta T$ , em graus Celsius definida como a

5 diferença de temperatura entre o pico DSC mais alto e o pico CRYSTAF mais alto, onde os valores numéricos de  $\Delta T$  e  $\Delta H$  possuem as seguintes relações:

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

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

onde o pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF é de  $30^\circ\text{C}$ ; ou

15 (5) uma recuperação elástica,  $Re$ , a 300 por cento de deformação e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, e possui uma densidade,  $d$ , em gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos de  $Re$  e  $d$  satisfazem a seguinte

20 relação quando o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada:

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

(6) uma fração molecular que elui entre  $40^\circ\text{C}$  e  $130^\circ\text{C}$  quando fracionada utilizando TREF, sendo que a fração

25 possui um teor de comonômero molar pelo menos 5 por cento maior do que o de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, onde dito interpolímero de etileno aleatório comparável compreende o(s) mesmo(s)

30 comonômero(s) e um índice de fusão, densidade e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento daquele do interpolímero; ou

(7) um módulo de armazenamento a  $25^\circ\text{C}$ ,  $G'(25^\circ\text{C})$  e um módulo de armazenamento a  $100^\circ\text{C}$ ,  $G'(100^\circ\text{C})$ , sendo que a

35 relação de  $G'(25^\circ\text{C})$  para  $G'(100^\circ\text{C})$  está na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 9:1.

As fibras podem ser produzidas em qualquer tamanho e

formato transversal desejável, dependendo da aplicação desejada. Para muitas aplicações, a seção transversal aproximadamente redonda é desejável devido a seu atrito reduzido. Porém, outros formatos tais como o formato trilobal, ou plano (ou seja, na forma de "fita") podem também ser empregados. Denier é um termo têxtil definido como o peso em gramas de uma fibra por 9000 metros do comprimento dessa fibra. Os tamanhos preferidos de denier dependem do tipo de tecido e das aplicações desejadas. Tipicamente, as fibras elásticas do fio compreendem uma maioria de fibras tendo um denier de cerca de pelo menos 1, preferivelmente de cerca de pelo menos 20, preferivelmente de cerca de pelo menos 50, até cerca de no máximo 180, preferivelmente de cerca de no máximo 150, preferivelmente de cerca de no máximo 100 denier, preferivelmente de cerca de no máximo 80 denier. Dependendo da aplicação, a fibra pode ter qualquer forma apropriada inclusive fibra curta ("staple") ou fibra ligante. Exemplos típicos podem incluir, fibra homofilamentada ou uma fibra bicomponente. No caso de uma fibra bicomponente, ela pode ter uma estrutura bainha-núcleo; uma estrutura de ilhas no mar; uma estrutura lado-a-lado; uma estrutura matriz-fibrila; ou uma estrutura de torta segmentada. Vantajosamente, processos convencionais de formação de fibra podem ser empregados para produzir as fibras acima citadas. Tais processos incluem os descritos, por exemplo, nas patentes americanas Nos. 4.340.563; 4.663.220; 4.668.566; 4.322.027; e 4.413.110). Dependendo de sua composição, as fibras podem ser produzidas para facilitar o processamento e desenrolamento de um carretel de forma igual ou melhor que as outras fibras. As fibras comuns quando em seção transversal redonda muitas vezes não apresentam desempenho satisfatório no desenrolamento devido à sua excessiva relaxação de tensão do polímero base. Essa relaxação de tensão é proporcional à idade do carretel e

faz com que os filamentos localizados na própria superfície do carretel percam o controle/pega na superfície e se tornem filamentos soltos/frouxos. Posteriormente, quando tal carretel contendo fibras convencionais for colocado sobre os rolos alimentadores positivos, ou seja, Memminger-IRO e começar a girar às velocidades industriais, ou seja, de 100 a 300 rotações/minuto, as fibras soltas serão arremessadas para as laterais da superfície do carretel e finalmente cairão da borda do carretel. Essa falha é conhecida como descarrilamento ("derail"), denotando a tendência de as fibras convencionais deslizarem para fora da margem lateral ou borda da embalagem, interrompendo o processo de desenrolamento e finalmente causando paralização no funcionamento da máquina. As fibras acima podem exibir descarrilamento num grau igual ou muito menos significativo, o que possivelmente permite maior rendimento.

Outra vantagem das fibras é que defeitos tais como falhas no tecido e quebra da fibra ou filamento elástico podem ser equivalentes ou reduzidos, se comparados com os das fibras convencionais.

#### Aditivos

Antioxidantes, como por exemplo, Irgafos® 168, Irganox®1010, Irganox®3790 e Chimassorb®944 fabricados pela Ciba Geigy Corp., podem ser adicionados ao polímero de etileno para proteger contra degradação indevida durante a operação de moldagem ou fabricação e/ou para melhor controlar a extensão de enxerto ou reticulação (ou seja, inibindo a gelificação excessiva). Os aditivos de processo, como por exemplo, estearato de cálcio, água, fluoropolímeros, etc., também podem ser usados para fins tais como desativação de catalisador residual e/processabilidade melhorada. Tinuvin®770 (da Ciba Geigy) pode ser usado como estabilizante de luz.

O copolímero pode ser carregado ou não carregado. Se carregado, então a quantidade de carga presente não deve

exceder uma quantidade que possa afetar desfavoravelmente a resistência térmica ou a elasticidade à temperatura elevada. Se presente, tipicamente a quantidade de carga é entre 0,01 a 80% em peso com base no peso total do copolímero (ou se uma mistura de um copolímero e um ou mais polímeros, então o peso total da mistura). Cargas representativas incluem argila caolim, hidróxido de magnésio, óxido de zinco, sílica e carbonato de cálcio. Numa concretização preferida, na qual a carga está presente, a carga é revestida com um material que possa impedir ou retardar qualquer tendência que a carga possa ter de interferir de outra forma com as reações de reticulação. O ácido esteárico ilustra tal revestimento de carga.

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

#### Fios Fiados de Fundido

Em uma concretização, um fio fiado de fundido (CSY) é preparado compreendendo as fibras de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina descritas acima como fibras de núcleo e fibras duras como revestimento. As fibras duras podem ser naturais ou sintéticas. As fibras duras podem ser fibras curtas ou filamentadas. Exemplos de fibras duras incluem algodão, seda, linho, bambu, lã, Tencel, viscose, milho, milho regenerado, PLA, proteína de leite, soja, algas marinhas, PES, PTT, PA, polipropileno, poliéster, aramida, para-aramida e suas misturas. Em uma concretização, a fibra dura é primariamente algodão puro

ou seda pura.

Além da fiação em núcleo (fibra curta) outros processos de fiação de fio podem ser usados e incluem, porém não se restringem a fiação Siro (fibra curta), revestimento  
5 simples (fibra curta ou contínua), revestimento duplo (fibra curta ou contínua), ou revestimento por fluxo de ar (filamento contínuo). Em uma concretização, os fios são fiados no núcleo ou fiados segundo a tecnologia "Siro". Tanto processo "bistretch" (estiramento  
10 bilateral: tanto no sentido da trama quanto do urdume) como o "one-way stretch" (estiramento unilateral: somente no sentido da trama) são aqui previstos.

Caso se deseje que um fio tingido em cone apresente quebra de fibra limitada, então é muitas vezes útil  
15 empregar fibra elástica que possua tenacidade residual de cerca de pelo menos 13, preferivelmente de cerca de pelo menos 15, mais preferivelmente de cerca de pelo menos 18 cN. Desta forma, pode-se com frequência fabricar um fio tingido em cone onde menos que cerca de 5,  
20 preferivelmente menos que cerca de 1% das fibras elásticas quebram, conforme medição efetuada através do teste de gravação ácida do Exemplo 28. Além disso, os fios da presente invenção muitas vezes exibem uma relação de crescimento para estiramento inferior a 0,5,  
25 preferivelmente inferior a 0,4, preferivelmente inferior a 0,35, preferivelmente inferior a 0,3, preferivelmente inferior a 0,25, preferivelmente inferior a 0,2, preferivelmente inferior a 0,15, preferivelmente inferior a 0,1, preferivelmente inferior a 0,05.

30 A quantidade de polímero no fio tingido em cone varia, dependendo do polímero, da aplicação e das propriedades desejadas. Os fios tingidos tipicamente compreendem cerca de pelo menos 1, preferivelmente cerca de pelo menos 2, preferivelmente cerca de pelo menos 5, preferivelmente  
35 cerca de pelo menos 7 por cento em peso de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. Os fios tingidos tipicamente compreendem menos que cerca de 50, preferivelmente menos

que cerca de 40, preferivelmente menos que cerca de 30, preferivelmente menos que cerca de 20, mais preferivelmente menos que cerca de 10 por cento em peso de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. O interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina pode estar na forma de uma fibra e podem ser combinado com outro polímero apropriado, por exemplo, poliolefinas tais como copolímeros de etileno aleatórios, HDPE, LLDPE, LDPE, ULDPE, homopolímeros de polipropileno, copolímeros, plastômeros e elastômeros, lastol, uma poliamida, etc.

O interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina da fibra pode ter qualquer densidade, porém geralmente é de cerca de pelo menos 0,85 e preferivelmente de cerca de pelo menos 0,865 g/cm<sup>3</sup> (ASTM D 792). Correspondentemente, a densidade é geralmente inferior a cerca de 0,93, preferivelmente inferior a cerca de 0,92 g/cm<sup>3</sup> (ASTM D 792). O interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina da fibra é caracterizado por um índice de fundido não reticulado de cerca de 0,1 a cerca de 10 g/10 minutos. Caso se deseje a reticulação, então o percentual de polímero reticulado é frequentemente de pelo menos 10 por cento, preferivelmente de cerca de pelo menos 20, mais preferivelmente de cerca de pelo menos 25 por cento em peso, a cerca de no máximo 90, preferivelmente de cerca de no máximo 75, conforme medida pela porcentagem em peso dos géis formados.

As fibras duras do fio tingido em cone com frequência compreende a maior parte do fio. Nesse caso, é preferido que as fibras duras compreendam de cerca de pelo menos 50, preferivelmente de cerca de pelo menos 60, preferivelmente de cerca de pelo menos 70, preferivelmente de cerca de pelo menos 80, às vezes de tanto quanto 90-95 por cento em peso do tecido.

O interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, o outro material ou ambos, podem ter a forma de uma fibra. Tamanhos preferidos incluem um denier de cerca de pelo menos 1, preferivelmente de cerca de pelo menos 20,

preferivelmente de cerca de pelo menos 50, até no máximo de cerca de 180, preferivelmente de cerca de no máximo 150, preferivelmente de cerca de no máximo 100, preferivelmente de cerca de no máximo 80 denier.

#### 5 Tingimento

Antes do tingimento em cone, os fios fiados no núcleo, com fibras de polímero olefínico em bloco sendo o membro núcleo, e fios duros podem ser preparados. A forma como se executa esse processo não é crítica. Uma das formas, por exemplo, é através de filatório em maçarocas ("cops") de cerca de 100g cada. As maçarocas de fio são então submetidas à vaporização a uma temperatura de 80 a 120°C por cerca de 15 a 30 minutos, o que pode ser repetido em ciclos múltiplos. Após condicionamento à temperatura ambiente, as maçarocas de CSY vaporizadas podem ser rebobinadas em cones moles. Um cone macio pode ser preparado com maçarocas com baixa densidade de cone utilizando pressão relativamente baixa na gaiola ("cradle") e uma quantidade relativamente mínima de tensão sobre o fio em conjunto uma velocidade de enrolamento apropriada.

O tamanho e a densidade do cone com frequência variam dependendo de muitos fatores. Tipicamente, a densidade do cone é preferivelmente de 0,1-0,5g/cm<sup>3</sup>, e mais preferivelmente de 0,25-0,44 g/cm<sup>3</sup>. Uma densidade maior que 0,1 g/cm<sup>3</sup> às vezes possibilitará um estado de cone estável durante o tingimento. Uma densidade de cone inferior a 0,5g/cm<sup>3</sup> às vezes evitará a contração excessiva durante a operação de purga e tingimento, garantindo assim a passagem satisfatória da solução de tingimento, evitando tingimento irregular através do cone e impedindo que o encolhimento por água em ebulição se torne alto demais.

O tamanho do cone é preferivelmente de 0,6-1,5 kg, e mais preferivelmente de 0,7-1,2 kg. Um cone com peso menor que 0,6 kg muitas vezes não será econômico, dispendendo muito trabalho de manuseio e subutilização da capacidade do

tanque de tingimento. Um cone com mais de 1,5 kg às vezes poderá gerar encolhimento excessivo do cone, podendo comprimir a tubulação devido à alta força de encolhimento das fibras elásticas.

- 5 O processo de tingimento em cone geralmente consiste de três etapas: purga, tingimento/lavagem (lavagem a quente seguida de lavagem a frio), e secagem. As condições de processo descritas a seguir mostraram-se úteis para tingir cones de CSY de polímero olefínico em
- 10 bloco/algodão com corantes reativos: o processo de purga inicia-se com o aquecimento do fio em banho alcalino a 90°C por 20 minutos seguido de lavagem a quente a 95°C por 20 minutos. O processo pode ser concluído com uma lavagem a quente a 50°C por 20 minutos. Os cones de CSY
- 15 de polímero olefínico em bloco/algodão são tingidos com corante reativo a 70°C por 90 minutos com uma rampa de aquecimento de 4°C/min a partir da temperatura ambiente. Após o tingimento, o licor é drenado da máquina. Os cones são lavados a quente duas vezes a 100°C por 20 minutos
- 20 cada seguido de lavagem a frio por 20 minutos. Os cones são então secados numa estufa a uma temperatura de 80°C a 100°C. Os cones secados são rebobinados em cones adequados para uso em tecedeiras. As condições de processamento podem variar de acordo com os equipamentos
- 25 e produtos aplicados, sendo as faixas úteis as seguintes: o tratamento de purga alcalino pode ser conduzido entre cerca de 70°C e 105°C; o processo de tingimento pode ser conduzido a temperaturas entre 60°C e 105°C; o tratamento pós-tingimento pode ocorrer entre 50°C e 100°C e/ou pode
- 30 envolver a adição de amaciantes. Embora não sejam críticas para a presente invenção, as etapas acima mencionadas são condições representativas de processamento para fios contendo algodão para aplicações de tecido para camisas que são geralmente aceitas e
- 35 aplicadas na prática industrial.

Durante o processo de tingimento, a pressão total da água é geralmente mantida de 1 bar a 15 bar, preferivelmente

de 1,7 a 3,2 bar. A medição de diferencial de pressão pelo cone deve ser geralmente mantida de 0,1 a 10 bar, preferivelmente de 0,2 a 2,0 Bar, mais preferivelmente de 0,5 a 1,2 Bar. As faixas de pressão diferencial são relevantes para a qualidade do fio desejado que estiver sendo processado, como é conhecido no estado da técnica. O fio tingido em cone resultante apresenta frequentemente cor muito uniforme. Por exemplo, para um dado cone tingido, o delta E médio de uniformidade de cor (a diferença de cor entre a amostra e o padrão de cor especificado) é frequentemente inferior a cerca de 0,4. Além disso, para um dado cone tingido o delta E de uniformidade de cor desde a superfície até o núcleo é com frequência menor que cerca de 1,0, preferivelmente menor que cerca de 0,8, mais preferivelmente menor que cerca de 0,5, mais preferivelmente menor que cerca de 0,4, mais preferivelmente menor que cerca de 0,3 até no máximo tão baixo quanto 0. Para outras informações gerais sobre tingimento pode-se consultar Fundamentals of Dyeing and Printing, de Garry Mock, North Carolina State University 2002, ISBN 9780000033871.

#### EXEMPLOS

Exemplo 22 - Fibras de interpolímero elástico de etileno/ $\alpha$ -olefina com reticulação mais alta

O interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina elástico do Exemplo 20 foi utilizado na produção de fibras monofilamentadas de 40 denier com uma seção transversal aproximadamente redonda. Antes da produção da fibra, os aditivos a seguir foram adicionados ao polímero: 7000 ppm PDMSO (polidimetil siloxano), 3000 ppm CYANOX 1790 (1,3,5-tris-(4-t-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbenzil)-1,3,5-triazino-2,4,6-(1H,3H,5H)triona, e 3000 ppm CHIMASORB 944 Poli-[[6-(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-s-triazino-2,4-diil][2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]hexametileno[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]] e 0,5% em peso de TiO<sub>2</sub>. As fibras foram produzidas utilizando um perfil de matriz com diâmetro

circular de 0,8mm, uma temperatura de fiação de 299°C, uma velocidade de bobinadeira de 650m/minuto, um acabamento de fiação de 2%, tração a frio de 6% e um peso de carretel de 150g. As fibras foram então reticuladas utilizando irradiação total de 176,4 kGy como agente reticulador.

Exemplo 23 - Fibras de interpolímero elástico de etileno/ $\alpha$ -olefina com reticulação mais baixa

O interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina elástico do Exemplo 20 foi utilizado na produção de fibras monofilamentadas de 40 denier com uma seção transversal aproximadamente redonda. Antes da produção da fibra, os aditivos a seguir foram adicionados ao polímero: 7000 ppm PDMSO (polidimetil siloxano), 3000 ppm CYANOX 1790 (1,3,5-tris-(4-t-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbenzil)-1,3,5-triazino-2,4,6-(1H,3H,5H)triona, e 3000 ppm CHIMASORB 944 Poli-[[6-(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-s-triazino-2,4-diil][2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]hexametileno[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]] e 0,5% em peso de TiO<sub>2</sub>. As fibras foram produzidas utilizando um perfil de matriz com diâmetro circular de 0,8mm, uma temperatura de fiação de 299°C, uma velocidade de bobinadeira de 1000m/minuto, um acabamento de fiação de 2%, tração a frio de 2% e um peso de carretel de 150g. As fibras foram então reticuladas utilizando irradiação total de 70,4 kGy como agente reticulador.

Exemplo Comparativo 24 - Fibras de Copolímeros Aleatórios

Um copolímero aleatório de etileno-octeno (EO) foi utilizado para a preparação de fibras monofilamentadas de 40 denier tendo uma seção transversal aproximadamente redonda. O EO aleatório é caracterizado por ter um índice de fusão de 3g/10 min, uma densidade de 0,875 g/cm<sup>3</sup> e aditivos similares como Exemplo 20. Antes da fabricação da fibra, foram adicionados os seguintes aditivos ao polímero: 7000 ppm PDMSO (polidimetil siloxano), 3000 ppm CYANOX 1790 (1,3,5-tris-(4-t-butil-3-hidroxi-

2,6=dimetilbenzil)-1,3,5-triazino-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona, e 3000 ppm CHIMASORB 944 Poli-[[6-(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-s-triazina-2,4-diil][2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]hexametileno[2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]], 0,5% em peso de TiO<sub>2</sub>. As fibras foram produzidas utilizando-se um perfil de matriz com diâmetro circular de 0,8 mm, uma temperatura de fiação de 299°C, uma velocidade de bobinadeira de 1000m/minuto, um acabamento de fiação de 2%, tração a frio de 6% e um peso de carretel de 150g. As fibras foram então reticuladas utilizando irradiação total de 176,4 kGy como agente reticulador.

#### Exemplo 25 - Fabricação de Fio Fiado no Núcleo

Três amostras de fio de algodão fiado no núcleo (CSY) foram preparadas. Uma foi feita com fibras do Exemplo 22 sendo o membro núcleo, outra com as fibras do Exemplo 23 sendo o membro núcleo e outra com as fibras do Exemplo Comparativo 24 sendo o membro núcleo. Os membros núcleo foram fiados no núcleo em maçarocas (cops) de fio utilizando um filatório Pinter. A contagem de fibra solta ("sliver") de algodão foi de 400 tex e a tração aplicada foi de 3,8 para cada das três amostras de CSY. As pontes rolantes utilizadas eram da Braecker de número 8, e a dureza shore do cilindro frontal era 65. Os ajustes da ponte rolante e da dureza do cilindro frontal foram iguais para as ambas fibras soltas. A finura final do fio era de 85 Nm. As maçarocas de fio foram submetidas a vapor a 95°C em 15 min, o que foi repetido em dois ciclos. Após condicionamento à temperatura ambiente, as maçarocadeiras de CSY vaporizadas foram rebobinadas em cones macios de cerca de 1,1 kg. Baixa pressão na gaiola, tensão mínima do fio e uma velocidade apropriada de enrolamento foram utilizados para preparar um cone macio de maçarocas com baixa densidade de cone. A densidade de cone foi de 0,41 g/cc para o CSY preparado utilizando as fibras do Exemplo Comparativo 24, 0,39 g/cc para o CSY preparado utilizando fibras do Exemplo 22, e 0,42g/cc

para o CSY preparado utilizando fibras do Exemplo 23.

#### Exemplo 26 - Tingimento em Cone

Cada uma das três amostras CSY preparadas no Exemplo 25 foram tingidas em cone. O processo de tingimento em cone foi conduzido utilizando uma máquina de tingir em conex que consistia de três etapas: purga, tingimento e lavagem a quente seguido de lavagem a frio. O processo de purga inicia-se aquecendo-se o fio num banho alcalino a 90°C por 20 min seguido de lavagem a quente a 95°C por 20 minutos. O processo terminou com uma lavagem a quente a 50°C por 20 minutos. Os três cones preparados foram então tingidos com corante reativo a 70°C por 90 min, com uma rampa de aquecimento de 4°C/min a partir da temperatura ambiente. Após o tingimento, o licor é drenado da máquina. Os cones foram lavados a quente duas vezes a 100°C por 20 minutos cada seguido de lavagem a frio por 20 minutos. Os três cones são então secados numa estufa a uma temperatura de 90°C. Os cones secados foram rebobinados em cones adequados para uso em tecedeiras.

#### Exemplo 27 - Tenacidade Residual da Fibra após Tingimento em Cone

A tenacidade residual para cada uma das três fibras diferentes (Exemplos 22-24) após tingimento em cone foi investigada. As três amostras de CSY do Exemplo 26 foram coletadas após tingimento em cone. As fibras foram retiradas a mão com cuidado de cada uma das três amostras de CSY de algodão. Os resultados da tenacidade residual constam da Figura 8. É óbvio que, em comparação com as fibras do Exemplo Comparativo 24, as fibras dos Exemplos 22 e 23 apresentavam tenacidade residual de fibra significativamente melhorada após tingimento em cone, o que teria um impacto positivo sobre a redução de quebras de fibra após o tingimento em cone. Sem desejar se vincular a nenhuma teoria, acredita-se que um ou mais dos seguintes foram responsáveis pela excelente tenacidade residual dos Exemplos 22 e 23: resistência à tração mais alta a altas temperaturas, maior resistência à abrasão

e/ou ao entalhe.

#### Exemplo 28 - Quebra de Fibra em CSY

Três amostras de CSY do Exemplo 26 foram avaliadas quanto às quebras de fibra utilizando gravação ácida. Cada uma das três amostras CSY foram enroladas numa tela de arame em aço 12" x 12" malha 200 com uma tela de reforço de malha 6. Cada amostra CSY foi enrolada em torno de cada tela (para cima e para trás sendo considerada uma volta) até 60 laços. O total de fibra na tela foi de aproximadamente 50 metros. A tela com os fios enrolados foi imersa em banho de ácido sulfúrico por 24 horas. Após a gravação ácida, a tela com os fios foi removida do banho e lavada duas vezes com água. O número de quebras das fibras expostas foi então contado. Os resultados de quebras de fibra nas três amostras são mostrados na Tabela 12. A gravação ácida no CSY conduzida com as fibras dos Exemplos 22 e 23 não revelaram quebras. Porém, a gravação ácida no CSY preparado com as fibras do Exemplo Comparativo 24 estava repleta de quebras.

20 Tabela 12

CSY Tingido	Comprimento, m	Número de quebras por comprimento avaliado
Fibras do Exemplo 22	100	0
Fibras do Exemplo 23	100	0
Fibras do Exemplo Comparativo 24	200	> > 30

#### Exemplo 29 - Quebra de Fibra em Tecido de Teia e Trama ("Woven")

As três amostras de CSY do Exemplo 26 foram utilizadas para preparar três amostras de tecido cru para o teste de quebras de fibra. A densidade da tecelagem das três amostras de CSY foi de 30 extremidades por cm no sentido da trama somente. Cada um dos três tecidos crus foram fixados numa tela de aço inoxidável (SS) utilizando um bastidor de aço inoxidável, e a área aberta (cerca de 9" x 8") foi aspergida com gotas de ácido sulfúrico. Os três tecidos crus foram gravados durante 24 horas. Mais gotas de ácido foram adicionadas, conforme necessário. Os

tecidos foram enxaguados duas vezes com água. As quebras de fibra foram determinadas visualmente quanto aos tecidos na água, assim que saíram da água, e após serem secados. Não foram encontradas quebras de fibra na água, fora da água ou após secagem nos tecidos crus preparados com as fibras dos Exemplos 22 e 23. Não foram encontradas quebras de fibra na água ou logo após retirada da água no tecido cru preparado com as fibras do Exemplo Comparativo 24. Porém, após secagem, o tecido cru preparado com as fibras do Exemplo Comparativo 24 exibiu quebra de fibra substancial.

#### Exemplo 30 - Quantidades variáveis de Reticulação na Fibra

O interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina elástico do Exemplo 20 foi utilizado para produzir fibras monofilamentadas de 40 denier tendo uma seção transversal aproximadamente redonda. Antes que a fibra fosse produzida, foram adicionados os seguintes aditivos ao polímero:

7000 ppm PDMSO (polidimetil siloxano), 3000 ppm CYANOX 1790 (1,3,5-tris-(4-t-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbenzil)-1,3,5-triazino-2,4,6-(1H,3H,5H)triona, e 3000 ppm CHIMASORB 944 Poli-[[6-(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-s-triazino-2,4-diil][2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]hexametileno[(2,2,6,6-tetrametil-4-

piperidil)imino]] e 0,5% em peso de  $\text{TiO}_2$ . As fibras foram produzidas utilizando um perfil de matriz com diâmetro circular de 0,8 mm, uma temperatura de fiação de 299°C, uma velocidade de bobinadeira de 650m/minuto, um acabamento de fiação de 2%, tração a frio de 6% e um peso de carretel de 150 g. As fibras foram então reticuladas utilizando quantidades variáveis de irradiação de um feixe de elétrons como agente reticulador.

O teor de gel versus a quantidade de irradiação é mostrado na Figura 9. O teor de gel foi determinado pesando-se uma amostra de fibra de aproximadamente 25 mg numa precisão de 4 algarismos significativos. A amostra é então combinada com 7 ml de xileno num frasco tampado de

2 dracmas. O frasco foi aquecido durante 90 minutos a 125°C a 135°C, com inversão da mistura (ou seja virando o frasco de cabeça para baixo) a cada 15 minutos, para extrair essencialmente todo o polímero não reticulado.

5 Após o resfriamento do frasco até aproximadamente 25°C, o xileno é decantado do gel. O gel é enxaguado no frasco com uma pequena porção de xilenos frescos. O gel enxaguado é transferido para um recipiente de pesagem de alumínio tarado. A placa enxaguada contendo gel é secada

10 a vácuo a 125°C durante 30 minutos para remover o xileno por evaporação. O recipiente com gel secado é pesado numa balança analítica. O teor de gel é calculado com base no peso de gel extraído e no peso original da fibra. A Figura 9 mostra que à medida que a dosagem de feixe de

15 elétrons aumenta, também aumenta a quantidade de reticulação (teor de gel). Um habilitado na técnica apreciará que a relação precisa entre a quantidade de reticulação e a dosagem de feixe de elétrons pode ser afetada por uma dada propriedade de polímero, por

20 exemplo, pelo peso molecular ou pelo índice de fusão.

#### Exemplo 31 - Medição de Delta P

O CSY elástico às vezes encolhe significativamente durante o processo de tingimento em cone devido ao relaxamento do polímero sob temperaturas elevadas. O

25 encolhimento de CSY de fibras elásticas no processo de tingimento pode causar encolhimento do cone. Como resultado, a densidade do cone durante tingimento aumentará, a permeabilidade do cone diminuirá, com aumento na pressão diferencial ( $\Delta P$ ) através do cone. Os

30 efeitos negativos associados com alto  $\Delta P$  através do cone podem ser numerosos: alto  $\Delta P$  pode disparar o sistema de alarme no tanque de tingimento, exercer alta tensão sobre as fibras, causando assim danos superficiais e quebras potenciais nas fibras, podendo gerar escoamento de

35 líquido não uniforme no cone, resultando em distribuição irregular de cor por todo o cone. Assim, o controle da pressão diferencial no tingimento em cone em cerca de 1,0

bar ou menos com frequência levará à melhor qualidade de tingimento (observa que 1,4 bar é frequentemente o nível em que o alarme dispara em instalações típicas de tingimento em cone. Os polímeros olefínicos em bloco

5 possuem força de encolhimento vantajosa que podem ter um profundo efeito sobre os parâmetros operacionais no tingimento em cone, tais como densidade do cone, pressão diferencial pelo cone, e outros.

O comportamento de encolhimento foi qualitativamente

10 determinando comparando-se o CSY compreendendo fibras do Exemplo 22 e o CSY compreendendo as fibras do Exemplo 23, através de inspeção visual do relaxamento do fio após vaporização. As condições de vaporização utilizadas no teste de tingimento em cone são mostradas na Figura 10.

15 Dois ciclos de vaporização a 95°C por 9 minutos cada foram utilizados para relaxar o CSY nas maçarocas. Após vaporização, um pedaço de fio foi retirado de uma maçaroca de cada amostra e pequenos laços foram deixados formar em relaxamento total. Um CSY relaxado apresenta

20 muitos cachos e laços. Essa inspeção visual pode ser usada para prever quantitativamente o desempenho de um CSY no processo de tingimento em cone. Nenhuma amostra foi totalmente relaxada e o CSY compreendendo as fibras do Exemplo 22 mostrou-se menos relaxado do que o outro. O

25 comportamento de relaxamento de CSY compreendendo fibras de polímero olefínico em bloco PET/algodão também não apresentou total relaxamento. Porém, o CSY compreendendo as fibras do Exemplo 23 pareceu apresentar maior relaxamento do que o CSY compreendendo as fibras do

30 Exemplo 22.

Um segundo experimento foi conduzido para medir a força de encolhimento para os CSYs em resposta ao aumento de temperatura ao simular o processo de vaporização. O segundo experimento consistiu em aplicar o método de

35 teste FST para seleccionar amostras de CSY de algodão cru 40d, que incluía o CSY compreendendo as fibras do Exemplo 22 e o CSY compreendendo as fibras do Exemplo 23. O

método de teste FST envolve determinar a quantidade de encolhimento e a força gerada devido ao encolhimento de um CSY. O instrumento consiste de duas estufas horizontais com taxa de aquecimento ajustável. Também  
5 possui uma célula de carga para detectar a tensão de encolhimento e um codificador para detectar o encolhimento percentual da amostra. Amostras de CSY bruto selecionadas deste experimento foram testadas por FST com uma velocidade de aquecimento de 4°C/min para similar o  
10 processo de vaporização.

Embora o método FST possa não medir com precisão a força de encolhimento, poderá comparar qualitativamente CSYs diferentes. Os resultados do teste FST são plotados contra o tempo (até 28 minutos) e temperatura (até 140°C)  
15 na Figura 11. Diversas observações podem ser feitas com base nos dados FST:

A vaporização a 95°C de 18 minutos eliminou uma quantidade significativa de força de encolhimento para os dois CSYs. Para eliminar totalmente o encolhimento do CSY  
20 durante a vaporização, uma força de encolhimento deve atingir zero a uma temperatura meta. Com base no gráfico, pode-se determinar que para os CSYs essa temperatura meta deve ser elevada para 110°C. Essa observação foi feita em CSY de algodão em vez de em fibras elásticas desnudas de  
25 polímero olefínico em bloco. Essa observação pode ajudar a prever o desempenho de CSY vaporizado de polímeros olefínicos em bloco no tingimento em cone, já que a interação de fio de revestimento duro e fibras elásticas de polímero olefínico em bloco durante o processo de  
30 vaporização era inerente ao teste FST em CSY. Os dados sugerem que o tingimento em cone bem sucedido pode ser possível vaporizando-se CSY de algodão 40 denier de fibras de polímero olefínico em bloco a 95°C, se outros parâmetros tais como densidade do cone, tamanho do cone,  
35 etc, forem controlados.

O tamanho do cone utilizado no Exemplo 26 acima estava em torno de 1,1 kg. Um tamanho de cone maior geralmente faz

com que o  $\Delta P$  aumente no processo, o que, porém, pode ser mais econômico. Durante o processo de tingimento em cone de algodão, os cones experimentaram o  $\Delta P$  mais alto na etapa de tingimento com temperatura a 70°C, não na etapa de purga/lavagem a quente (90°C) ou na segunda etapa de lavagem a quente (100°C). Isso sugere que o encolhimento máximo do CSY ou cone pode ter ocorrido numa etapa de resfriamento em vez de numa etapa de aquecimento. Para tingimento de algodão, o CSY das fibras de 40 denier do Exemplo 23 gerou um  $\Delta P$  de 1,2 bar. Isso sugere que as fibras de polímero olefínico em bloco de 40 denier com níveis mais baixos de gel podem ter um desempenho tão bom no tingimento em cone como as fibras de polímero de etileno aleatório contendo um nível de gel de 60% ou mais, em termos de  $\Delta P$ . Para tingimento em cone de PET/algodão, as fibras de polímero olefínico em bloco de 40 denier geraram valores máximos de 1,3 bar em  $\Delta P$ , quase abaixo do limiar de nível de alarme de 1,4 bar. As fibras da mistura de polímero olefínico em bloco/polipropileno de 40 denier (PP) geraram o valor mais baixo de  $\Delta P$  entre todos os CSYs protótipos tanto nos processos de tingimento de algodão como nos de tingimento de PET/algodão, que foi de 1,1 bar para tingimento em cone de algodão e 1,2 bar para tingimento em cone de PET/algodão. Existe a hipótese de que misturar pequena quantidade de componente PP nas fibras de polímero olefínico em bloco reduz o encolhimento de cones durante o tingimento em cone, já que as fases de PP altamente alongadas não encolhem naquela temperatura. Sendo assim, misturar polímero olefínico em bloco com uma pequena quantidade de PP pode também ajudar a melhorar o processo de tingimento em cone de CSY do ponto de visto de  $\Delta P$ . Durante o tingimento em cone de PET/algodão, o  $\Delta P$  máximo foi alcançado na primeira etapa do processo de tingimento de fibras de PET. A alta temperatura (130°C) encontrada no tingimento de PET deveria relaxar as fibras de polímero olefínico em bloco e eliminar a maior parte do

potencial de encolhimento do CSY de polímero olefínico em bloco. Como resultado direto,  $\Delta P$  muito baixo foi relatado na segunda etapa de processamento de tingimento de fibras de algodão.

- 5 Fibras baseadas em polímero olefínico em bloco de 40 denier, em combinação com baixa dosagem de reticulação (70 KGy), produziu nível vantajoso de  $\Delta P$  durante o tingimento em cone. Baixo  $\Delta P$  é o mais desejado no tingimento em cone, já que exerce baixa tensão sobre as
- 10 fibras e assim, é provável que resulte em menor número de quebras. Um baixo  $\Delta P$  pode também às vezes ajudar a gerar fluxo e distribuição de cor uniformes pelo cone.

#### Exemplo 32 - Medição de Uniformidade de Cor

- Para medir a uniformidade de cor, um cone tingido pesando
- 15 cerca de 1,1 kg foi rebobinado em 6 cones menores para verificação da profundidade de tom/matiz ao longo do raio do cone. Utilizou-se espectrofotômetro (sistema CIELAB) para detectar valores  $a^*$ ,  $b^*$  e  $L^*$  das amostras de cone, que foram comparados com o primeiro cone pequeno (ou
- 20 camada superficial) para detectar alguma diferença marcante. Para o sistema CIELAB,  $\Delta E$ , a diferença de cor permissível entre a amostra e a cor especificada (padrão) é geralmente utilizada para checar a uniformidade de cor ou a combinação de cor dos produtos ao consumidor. Para
- 25 as indústrias têxteis e de vestuário em particular, é geralmente aceito que tolerâncias de aprovação ("pass") e reprovação ("fail") para artigos coloridos fiquem na faixa de cerca de 1,0 a 1,5 de  $\Delta E$ . Em fios finos de algodão para fabricação tecidos coloridos, as faixas de
- 30 aceitabilidade podem variar de DeltaE 0,3-0,5 para equilíbrio de cor interna/externa a  $\Delta E$  1,0-1,5 para variações de lote para lote, dependendo do tom/matiz de cor, aplicação (cores lisas e tecidos coloridos) e outros fatores.  $\Delta E$  é calculado como:

$$35 \quad \Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

onde:

L - Claridade ("lightness")

$a^*$  = avermelhado - esverdeado

$b^*$  = amarelado - azulado

$\Delta L^* = L^*_{amostra} - L^*_{padrão}$ .  $\Delta L^*$  positivo significa que a amostra é mais clara que o padrão,  $\Delta L^*$  negativo significa que a amostra é mais escura que o padrão.

$\Delta a^* = a^*_{amostra} - a^*_{padrão}$ .  $\Delta a^*$  positivo significa que a amostra é mais vermelha que o padrão,  $\Delta a^*$  negativo significa que a amostra é mais verde que o padrão;  $\Delta b^* = b^*_{amostra} - b^*_{padrão}$ .

$\Delta b^*$  positivo significa que a amostra é mais amarela que o padrão,  $\Delta b^*$  negativo significa que a amostra é mais azul que o padrão.

Todos cone grande foi rebobinado em 6 a 7 cones pequenos antes que as leituras de cor fossem tomadas. A cor da primeira camada para cada amostra foi escolhida como ponto de referência. Os valores de  $\Delta E$  médios em todas as camadas, e o  $\Delta E$  entre a camada mais extrema (camada superficial) e a camada mais profunda (camada de núcleo) para cada amostra são mostrados na Figura 12. Observa-se que o CSY compreendendo fibras do Exemplo 23 tinha tanto  $\Delta E$  médio como  $\Delta E$  da camada superficial à camada de núcleo inferior a 1,0. CSY compreendendo fibras do Exemplo 22 tinha um  $\Delta E$  maior que 1. Porém, todos esses cones foram tingidos de azul, de forma que  $\Delta b^*$  é o atributo mais importante na análise de uniformidade de cor. Os valores médios de  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$  utilizados no cálculo de  $\Delta E$  médio são também plotados na Figura 13. Acredita-se que o principal contribuinte para a não uniformidade de cor seja  $\Delta L^*$ , a diferença na claridade em relação à camada de referência. As diferenças em  $\Delta b^*$  foram geralmente bem pequenas. Acredita-se que ajustando-se otimamente a densidade e o tamanho do cone, pode-se melhorar ainda mais a uniformidade de cor.

REIVINDICAÇÕES (Originais)

1. Fio tingido em cone, caracterizado pelo fato de compreender uma ou mais fibras elásticas e fibras duras, sendo que as fibras elásticas compreendem o produto de reação de pelo menos um polímero em bloco de etileno/olefina e pelo menos um agente reticulador, sendo que o polímero em bloco de etileno/olefina é um interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina definido por uma ou mais das seguintes características antes da reticulação:
- 5 (a) possui um  $M_w/M_n$  de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão,  $T_m$ , em graus Celsius, e uma densidade,  $d$ , em gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos de  $T_m$  e  $d$  correspondem à relação:
- $$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2 (d)^2;$$
- 15 (b) possui um  $M_w/M_n$  de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, sendo definido por um calor de fusão,  $\Delta H$  em J/g e uma quantidade delta,  $\Delta T$ , em graus Celsius definida como a diferença de temperatura entre o pico DSC mais alto e o pico CRYSTAF mais alto, onde os valores numéricos de  $\Delta T$  e
- 20  $\Delta H$  possuem as seguintes relações:
- $$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H$$
- maior que zero e até 130 J/g,
- $$\Delta T \geq 48^\circ\text{C para } \Delta H \text{ maior que } 130 \text{ J/g,}$$
- onde o pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF é de  $30^\circ\text{C}$ ; ou
- (c) é definido por uma recuperação elástica,  $Re$ , a 300 por cento de deformação e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, e possui uma densidade,  $d$ , em gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos de  $Re$  e  $d$  satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada:
- 30
- $$Re > 1481 - 1629(d);$$
- 35 (d) possui uma fração molecular que elui entre  $40^\circ\text{C}$  e  $130^\circ\text{C}$  quando fracionado utilizando TREF, sendo que a

- fração possui um teor de comonômero molar pelo menos 5 por cento maior do que o de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, onde dito interpolímero de etileno aleatório comparável possui o(s) mesmo(s) comonômero(s) e um índice de fusão, densidade e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -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 relação de  $G'(25^\circ\text{C})$  para  $G'(100^\circ\text{C})$  é de cerca de 1:1 a cerca de 10:1; ou
- (f) pelo menos uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado utilizando TREF, sendo que a fração possui um índice de blocos de pelo menos 5 até cerca de 1 e uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , maior que cerca de 1,3, ou
- (g) um índice médio de blocos maior que zero e de cerca de até 1,0 e uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , maior que cerca de 1,3.
2. Fio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de as fibras duras serem fibras curtas ou filamentosas.
3. Fio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de as fibras duras serem naturais ou sintéticas.
4. Fio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de as fibras duras serem selecionadas do grupo consistindo de algodão, seda, linho, bambu, lã, Tencel, viscose, milho, milho regenerado, PLA, proteína láctea, soja, alga marinha, PES, PTT, PA, polipropileno, poliéster, aramida, para-aramida, e suas misturas.
5. Fio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser um fio fiado no núcleo compreendendo fibras elásticas como núcleo e fibras duras como cobertura.
6. Fio, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado

pelo fato de o fio ser um fio de cobertura simples, um fio de dupla cobertura ou um fio recoberto por fluxo de ar.

7. Fio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser um fio fiado com a técnica "Sirospun".
8. Fio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a tenacidade residual das fibras elásticas ser de cerca de pelo menos 13 cN.
9. Fio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a tenacidade residual das fibras elásticas ser de cerca de pelo menos 15 cN.
10. Fio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a tenacidade residual das fibras elásticas ser de cerca de pelo menos 18 cN.
11. Fio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de menos de cerca de 5% das fibras elásticas romperem conforme medido através de gravação a ácido.
12. Fio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de menos de cerca de 3% das fibras elásticas romperem conforme medido através de gravação a ácido.
13. Fio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de menos de cerca de 1% das fibras elásticas romperem conforme medido através de gravação a ácido.
14. Fio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de, para um determinado fio tingido em cone, o delta E médio de uniformidade de cor ser maior que cerca de 0,4.
15. Fio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de, para um determinado fio tingido em cone, o delta E de uniformidade de cor da superfície até o núcleo ser maior que cerca de 0,4.
16. Fio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ditas fibras elásticas compreenderem de cerca de 2 a cerca de 30 por cento em peso do fio.
17. Fio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender ainda poliéster, náilon ou suas misturas.

18. Fio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de as fibras duras compreenderem cerca de pelo menos 80 por cento em peso do fio.
19. Fio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina ser misturado com outro polímero.
20. Fio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina ser definido por uma densidade de cerca de 0,865 a cerca de 0,92 g/cm<sup>3</sup> (ASTM D 792) e um índice de fusão não reticulado de cerca de 0,1 a cerca de 10g/10 minutos.
21. Fio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a maioria das fibras elásticas terem um denier de cerca de 1 denier a cerca de 180 denier.
22. Fio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de exibir uma relação de crescimento para estiramento inferior a 0,25.
23. Processo de tingimento em cone, de um fio fiado no núcleo, sendo que o fio compreende uma ou mais fibras poliméricas elásticas, caracterizado pelo fato de compreender purgar, tingir e secar, bem como empregar o produto de reação de pelo menos um polímero de etileno/olefina em bloco e de pelo menos um agente reticulador como fibra polimérica elástica, sendo que o polímero de etileno/olefina em bloco é um interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina definido por uma ou mais das seguintes características antes da reticulação:
- $$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2 (d)^2;$$
- (a) possui um  $M_w/M_n$  de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão,  $T_m$ , em graus Celsius, e uma densidade,  $d$ , em gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos de  $T_m$  e  $d$  correspondem à relação:
- $$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2 (d)^2;$$
- (b) possui um  $M_w/M_n$  de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, sendo definido por um calor de fusão,  $\Delta H$  em J/g e uma quantidade delta,  $\Delta T$ , em graus Celsius definida como a diferença de temperatura entre o pico DSC mais alto e o

pico CRYSTAF mais alto, onde os valores numéricos de  $\Delta T$  e  $\Delta H$  possuem as seguintes relações:

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

maior que zero e até 130 J/g,

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

onde o pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF é de  $30^\circ\text{C}$ ; ou

10 (c) é definido por uma recuperação elástica,  $R_e$ , a 300 por cento de deformação e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, e possui uma densidade,  $d$ , em gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos de  $R_e$  e  $d$  satisfazem a  
15 seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada:

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

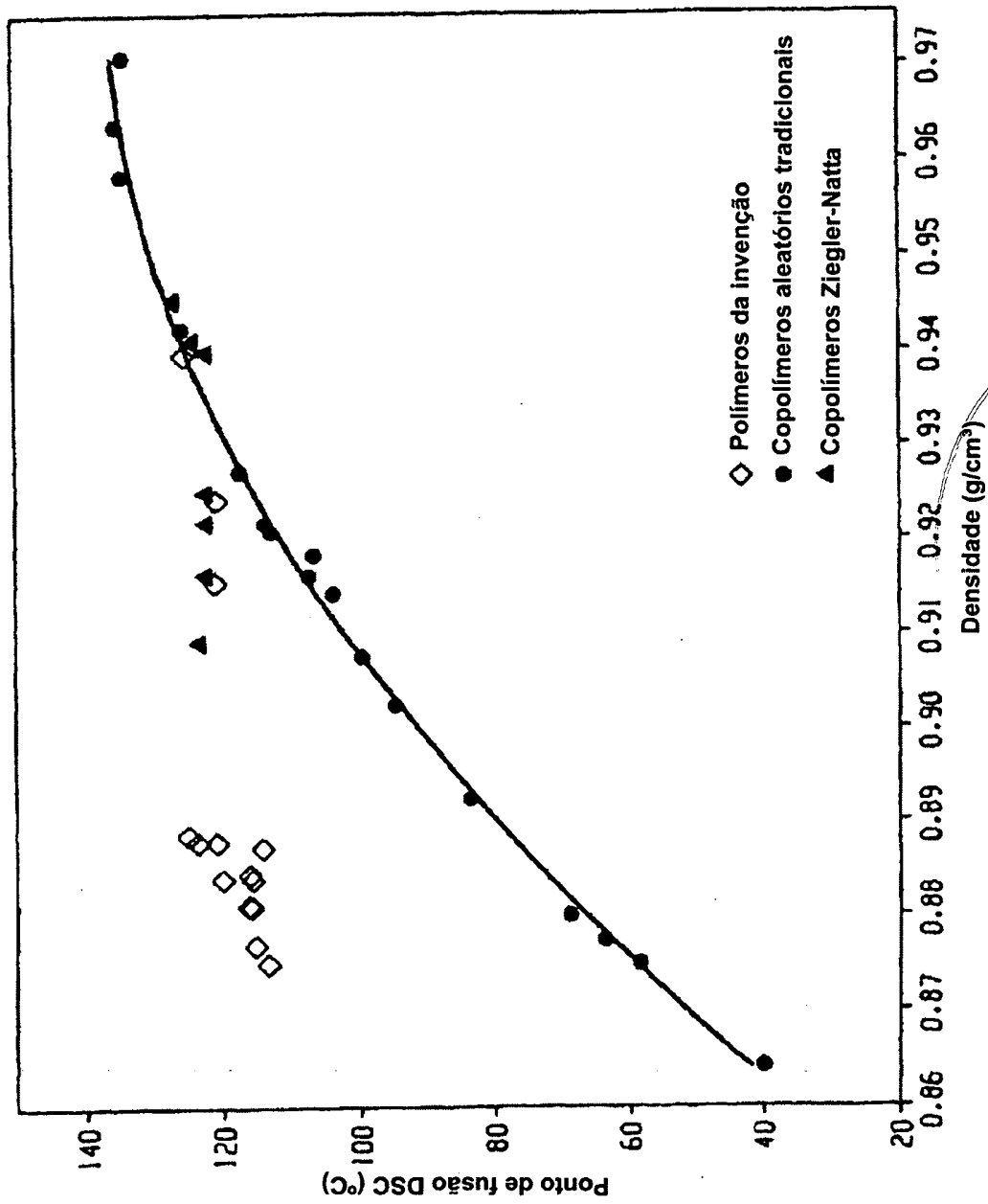
(d) possui uma fração molecular que elui entre  $40^\circ\text{C}$  e  $130^\circ\text{C}$  quando fracionado utilizando TREF, sendo que a  
20 fração possui um teor de comonômero molar pelo menos 5 por cento maior do que o de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, onde dito interpolímero de etileno aleatório comparável possui o(s) mesmo(s) comonômero(s) e  
25 um índice de fusão, densidade e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina; ou

(e) é definido por um módulo de armazenamento a  $25^\circ\text{C}$ ,  $G'(25^\circ\text{C})$ , e um módulo de armazenamento a  $100^\circ\text{C}$ ,  $G'(100^\circ\text{C})$ ,  
30 sendo que a relação de  $G'(25^\circ\text{C})$  para  $G'(100^\circ\text{C})$  é de cerca de 1:1 a cerca de 10:1; ou

(f) pelo menos uma fração molecular que elui entre  $40^\circ\text{C}$  e  $130^\circ\text{C}$  quando fracionado utilizando TREF, sendo que a fração possui um índice de blocos de pelo menos 5 até  
35 cerca de 1 e uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , maior que cerca de 1,3, ou

(g) um índice médio de blocos maior que zero e de cerca

de até 1,0 e uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , maior que cerca de 1,3.



**FIG. 1**

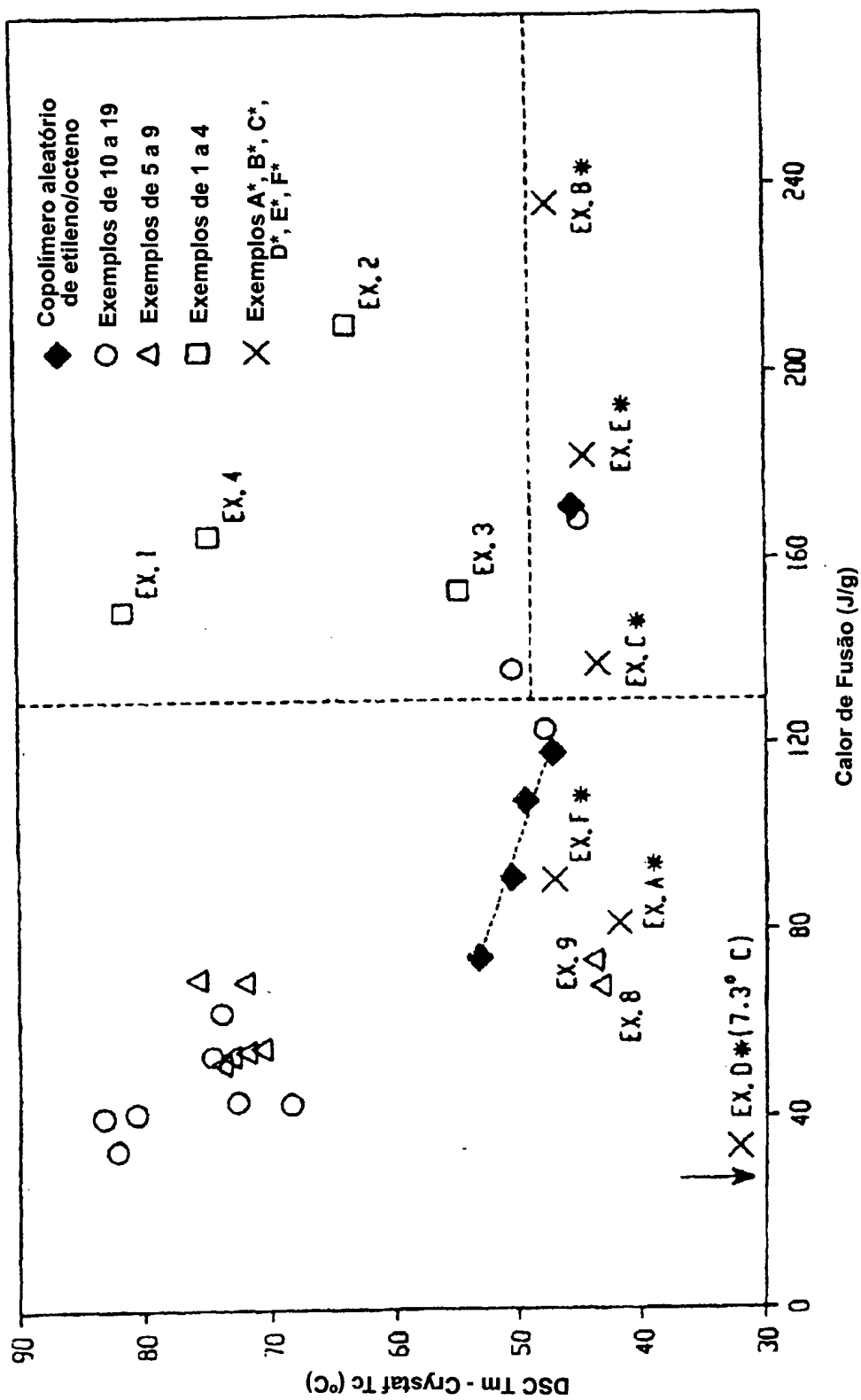


FIG.2

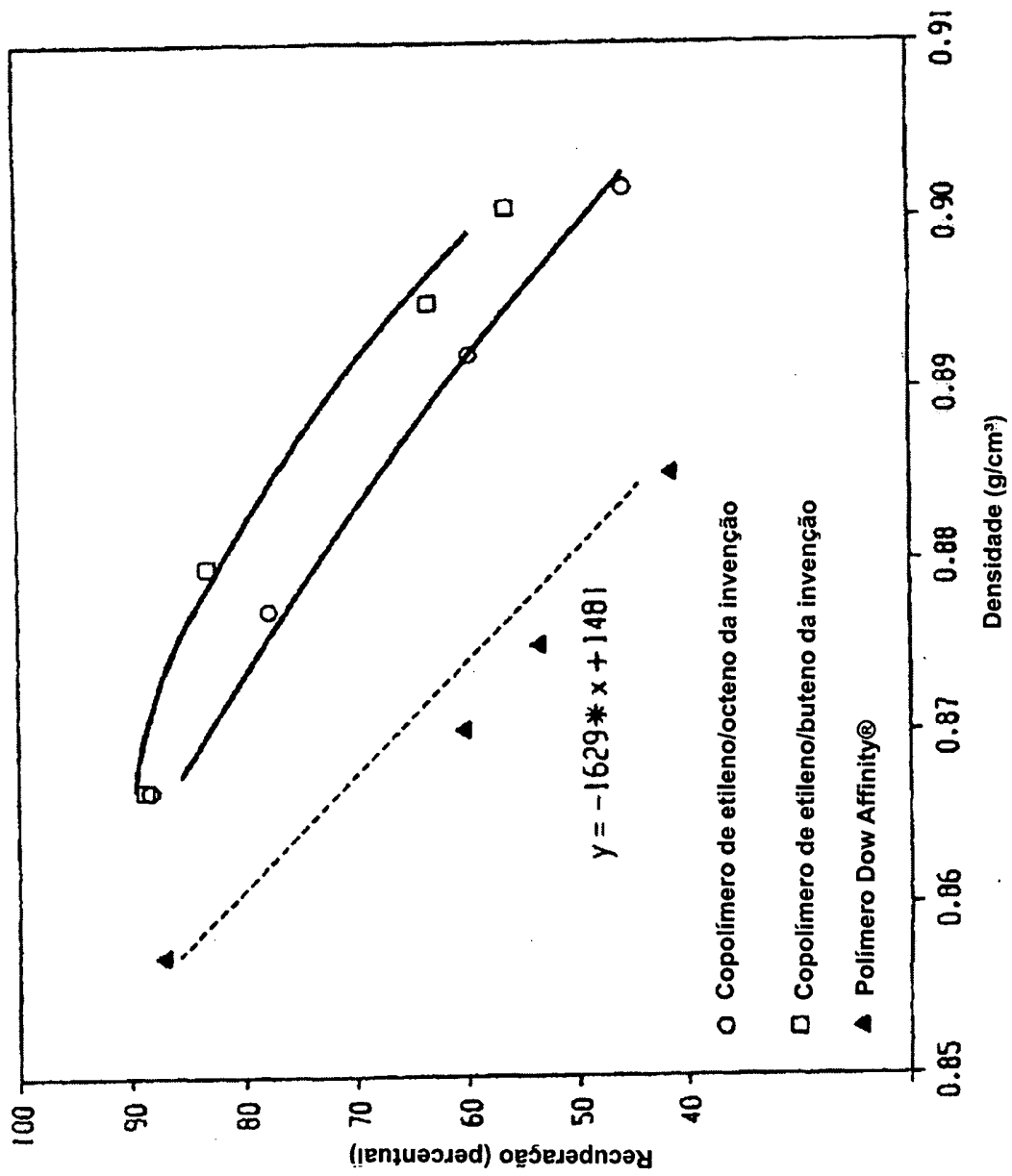


FIG.3

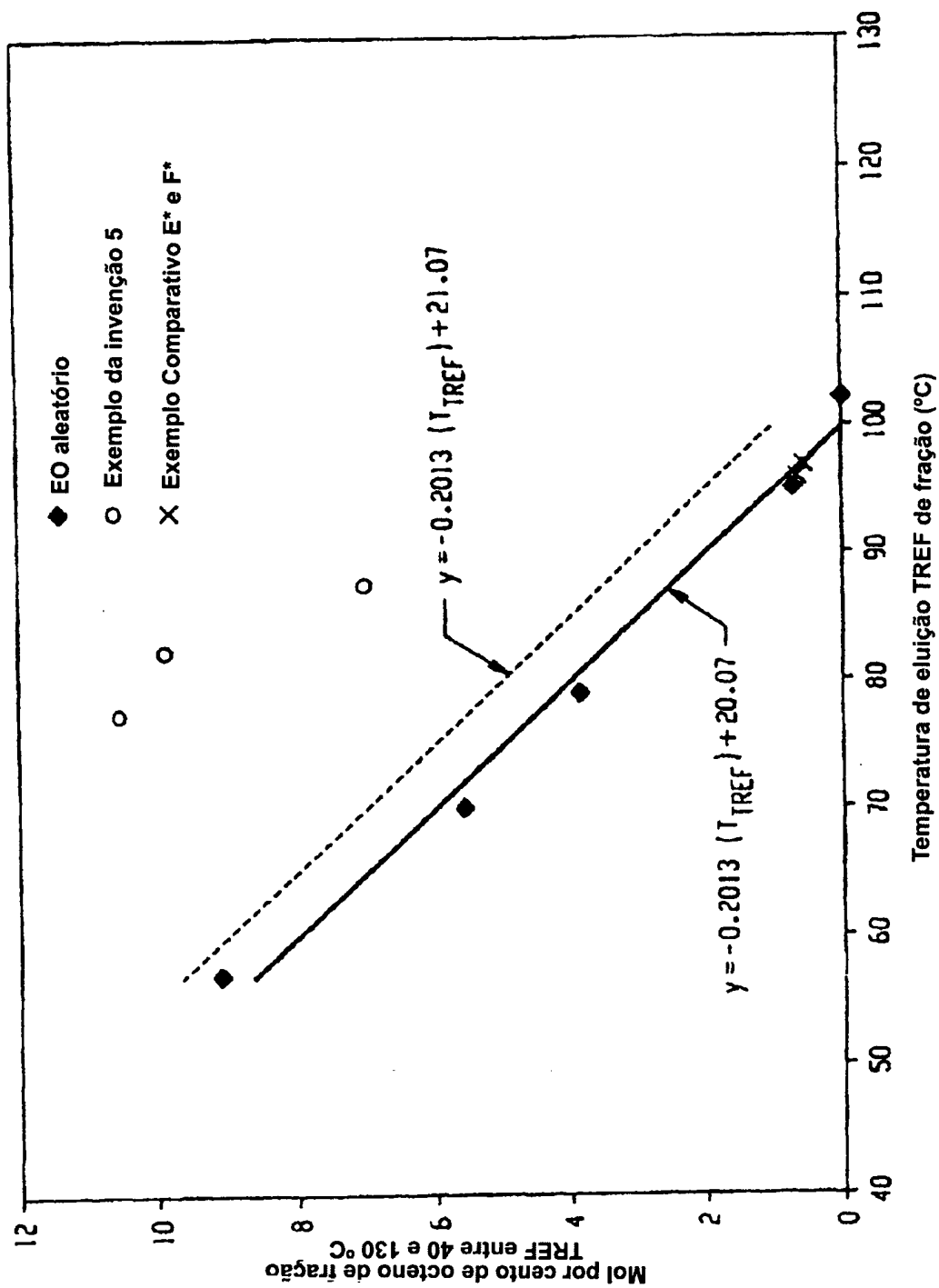


FIG.4

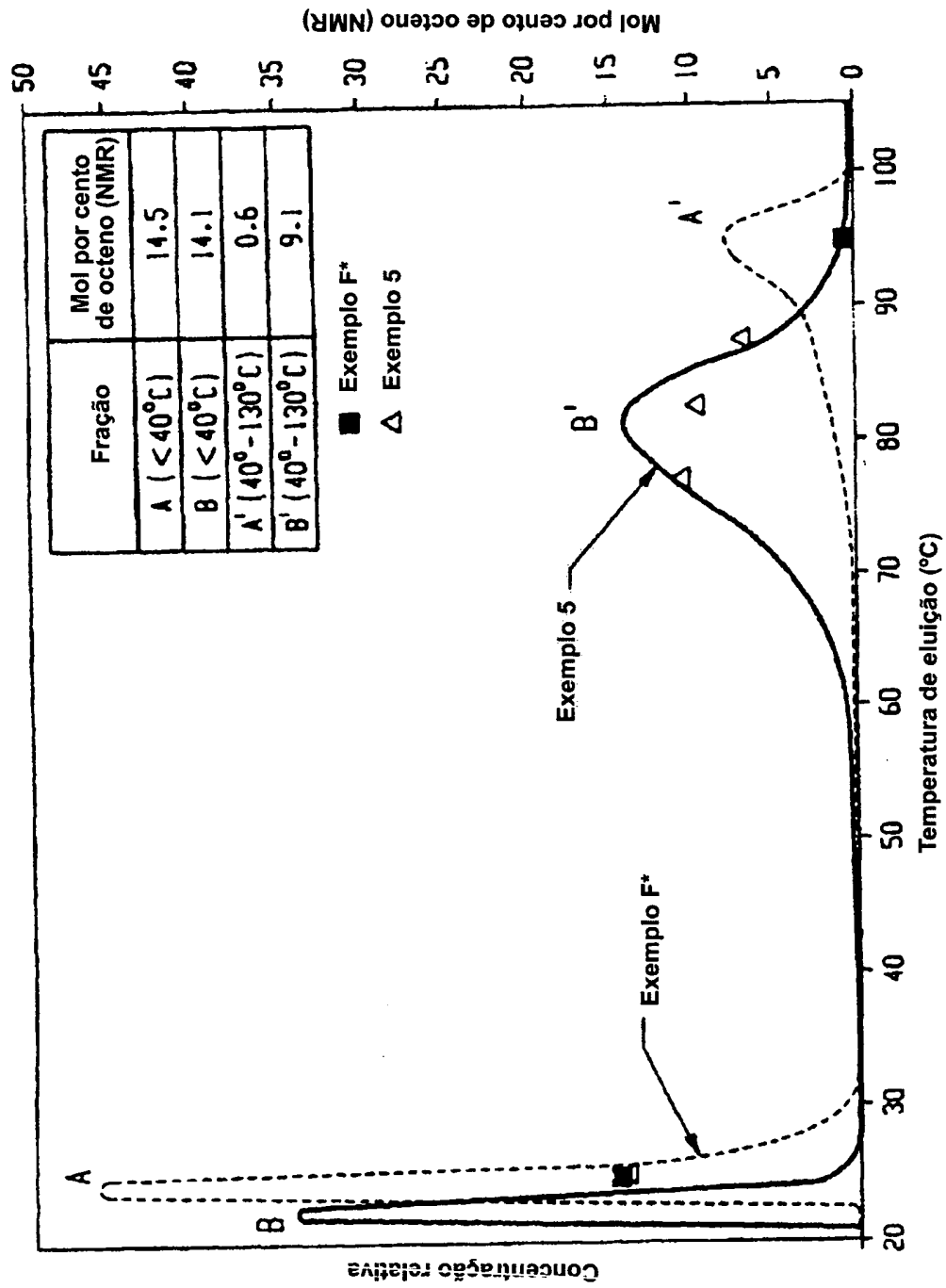


FIG.5

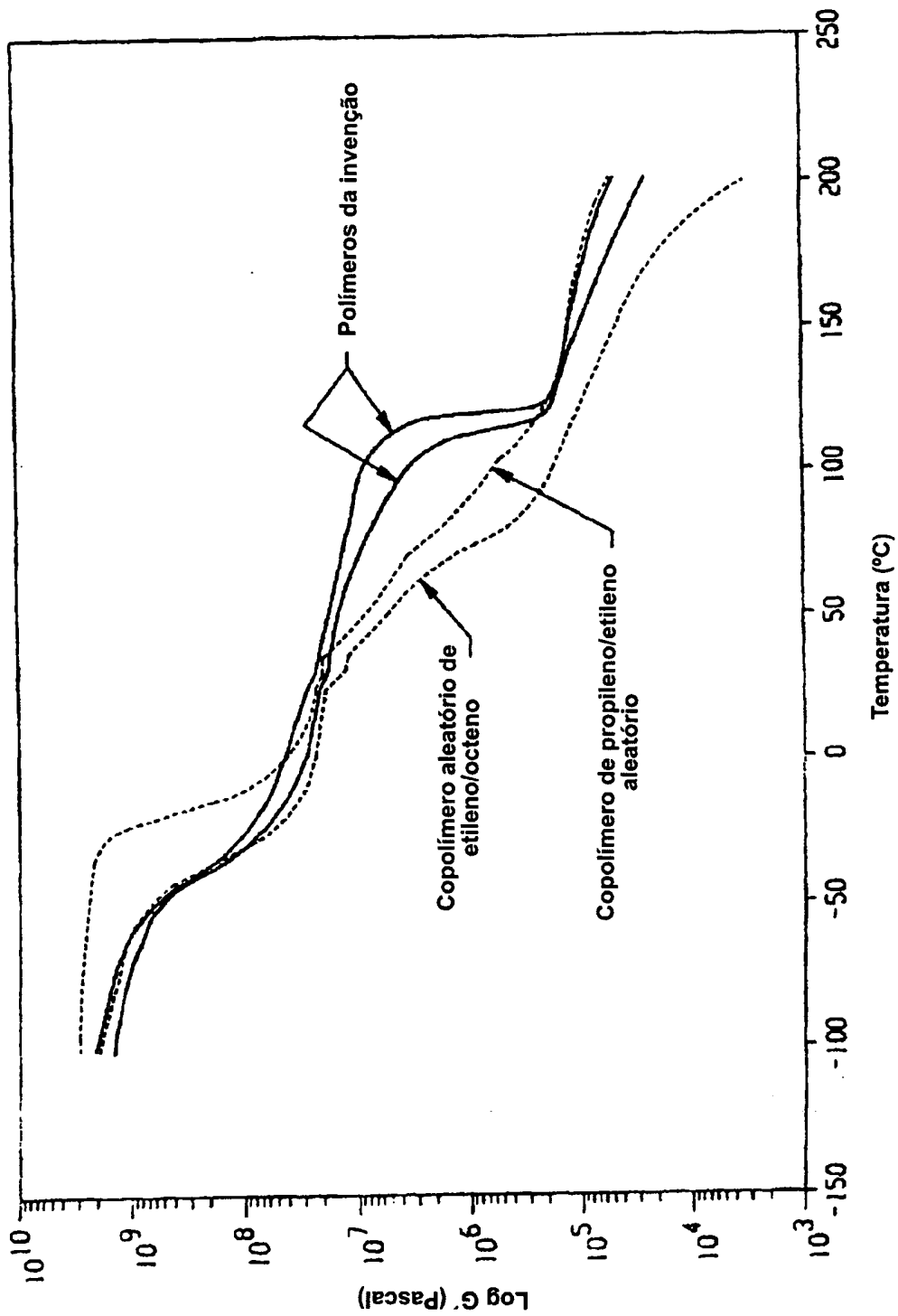


FIG.6

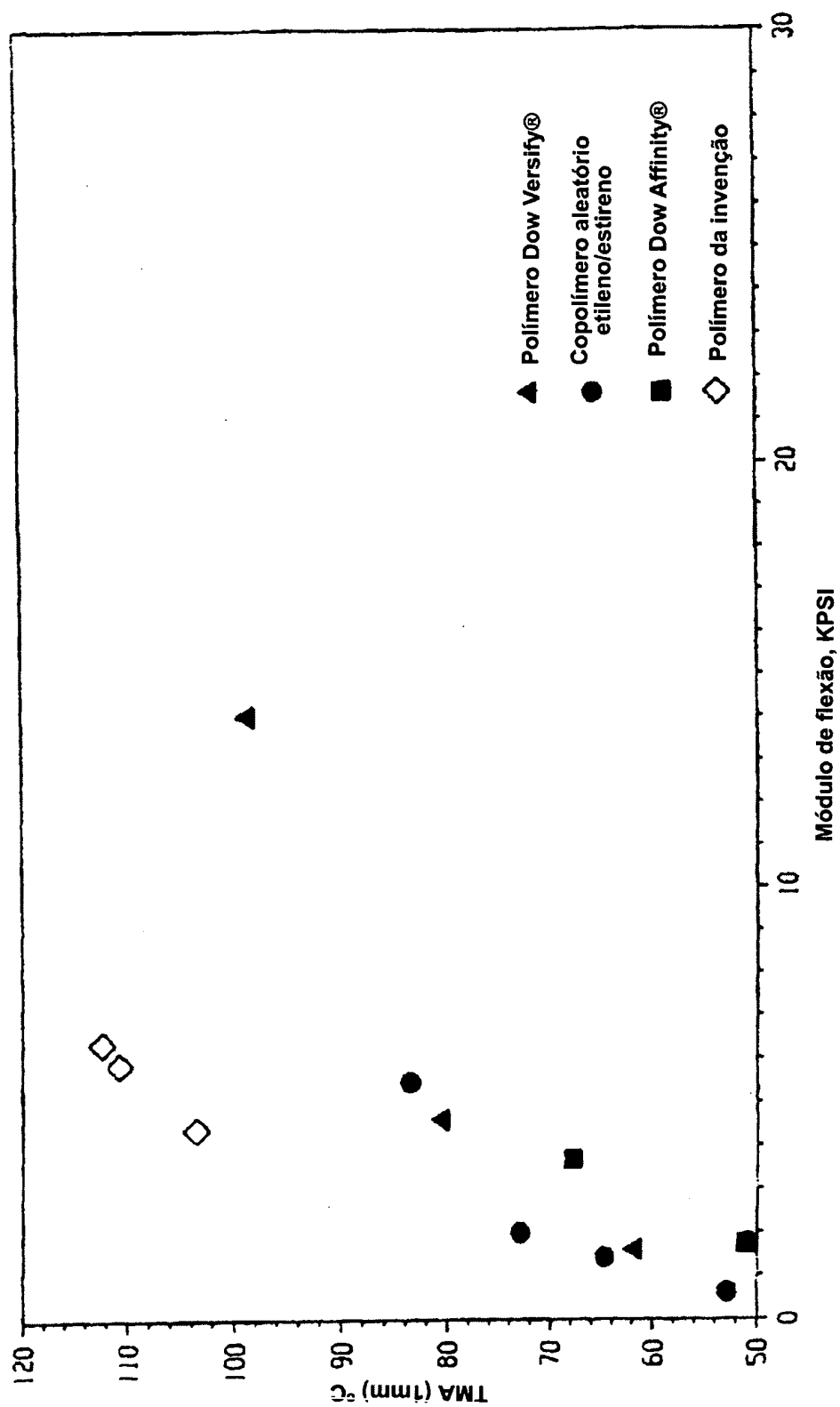


FIG.7

8/10

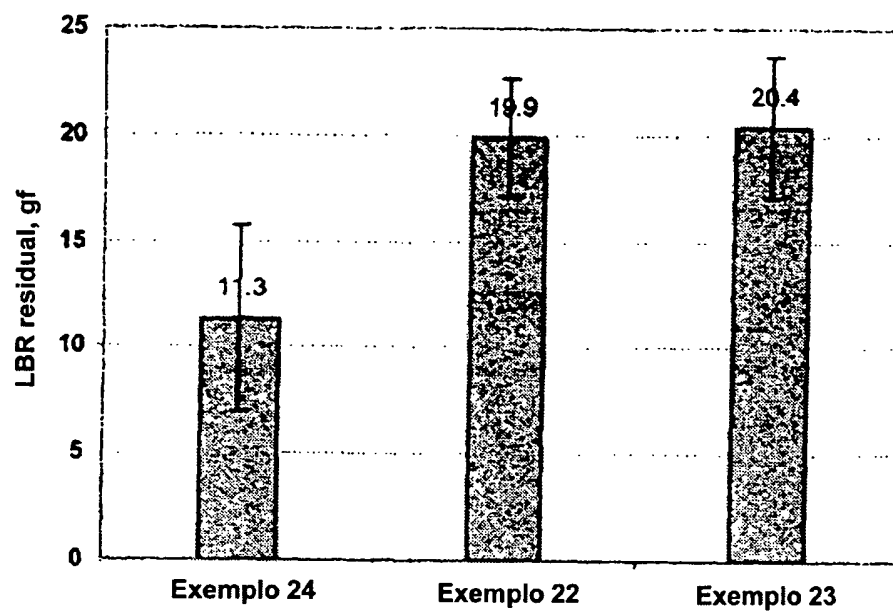


FIG.8

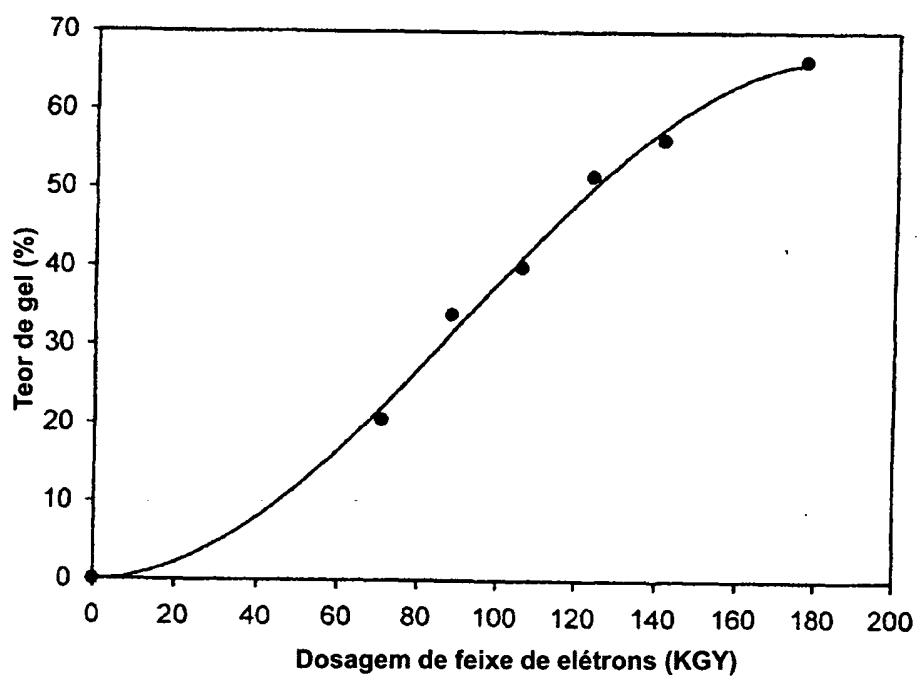


FIG.9

9/10

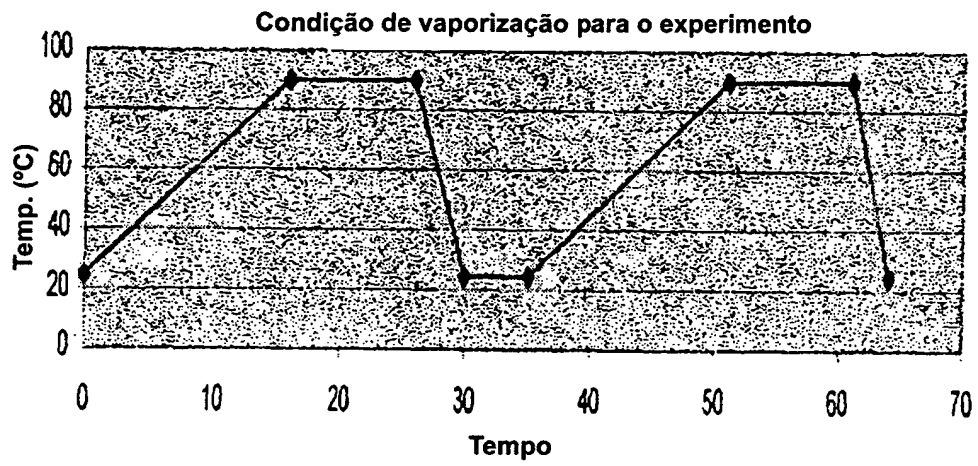


FIG.10

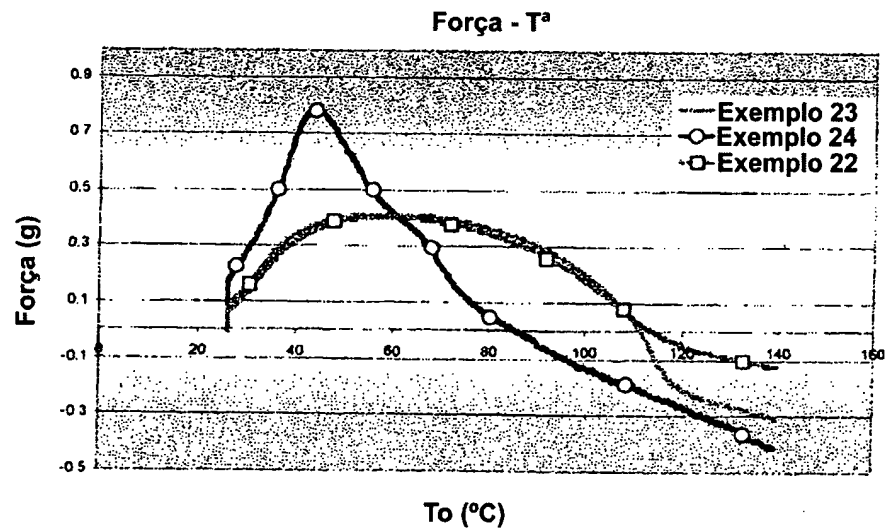


FIG.11

10/10

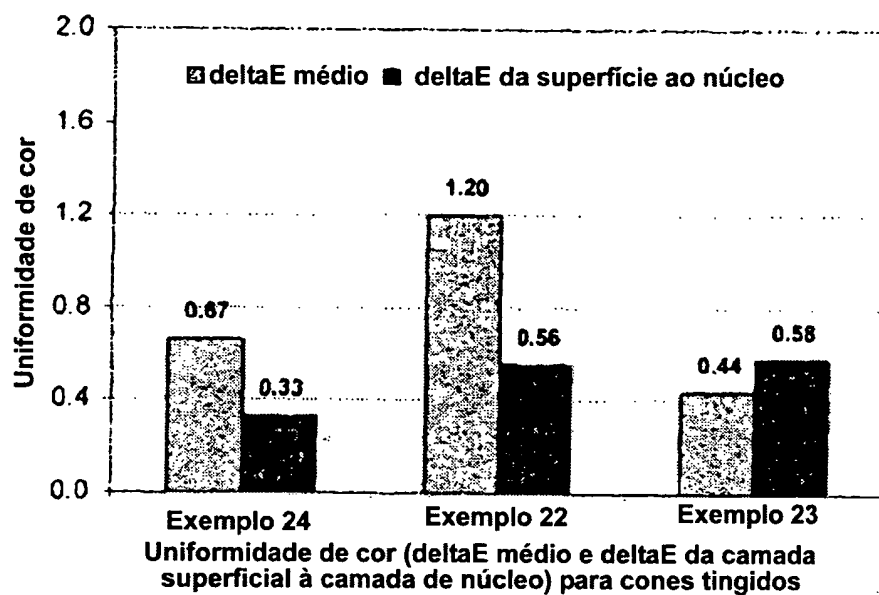


FIG.12

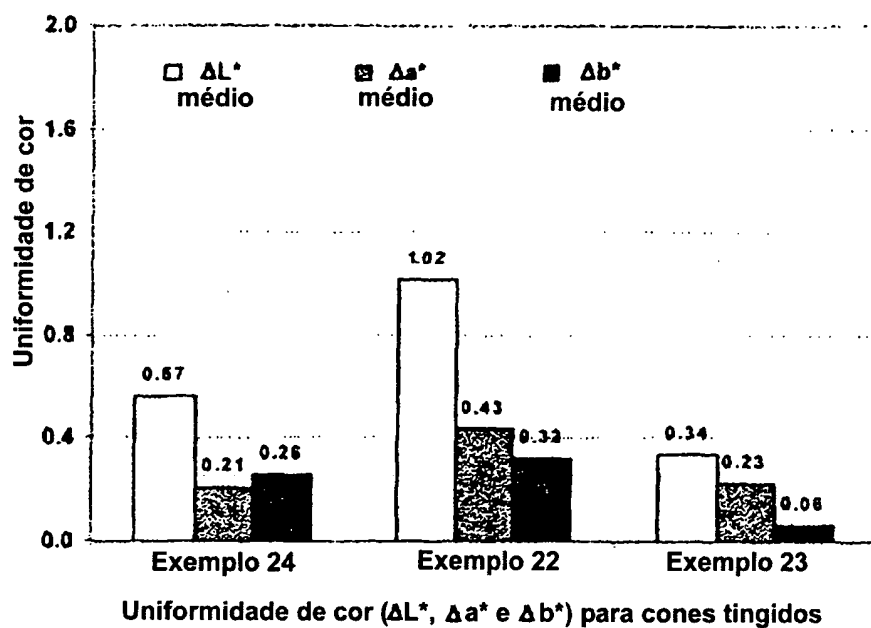


FIG.13

RESUMO

"FIO TINGIDO EM CONE".

Foram descobertos fios tingidos em cone melhorados que possuem uma combinação balanceada de propriedades desejáveis, inclusive menor quantidade de fibras quebradas e cor substancialmente uniforme. Esses fios tingidos em cone compreendem uma ou mais fibras elásticas e fibras duras, sendo que as fibras elásticas compreendem o produto de reação de pelo menos um polímero em bloco de etileno/olefina e pelo menos um agente reticulador.

# REIVINDICAÇÕES

1. Fio tingido em cone, caracterizado pelo fato de compreender uma ou mais fibras elásticas e fibras duras, sendo que as fibras elásticas compreendem o produto de reação de pelo menos um polímero em bloco de etileno/olefina e pelo menos um agente reticulador, sendo que o polímero em bloco de etileno/olefina é um interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina definido por uma ou mais das seguintes características antes da reticulação:
  - 10 (a) possui um  $M_w/M_n$  de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão,  $T_m$ , em graus Celsius, e uma densidade,  $d$ , em gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos de  $T_m$  e  $d$  correspondem à relação:
$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2 (d)^2;$$
  - 15 (b) possui um  $M_w/M_n$  de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, sendo definido por um calor de fusão,  $\Delta H$  em J/g e uma quantidade delta,  $\Delta T$ , em graus Celsius definida como a diferença de temperatura entre o pico DSC mais alto e o pico CRYSTAF mais alto, onde os valores numéricos de  $\Delta T$  e  $\Delta H$  possuem as seguintes relações:
$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ maior que zero e até } 130 \text{ J/g,}$$
$$\Delta T \geq 48^\circ\text{C para } \Delta H \text{ maior que } 130 \text{ J/g,}$$
onde o pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF é de  $30^\circ\text{C}$ ; ou
  - (c) é definido por uma recuperação elástica,  $Re$ , a 300 por cento de deformação e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, e possui uma densidade,  $d$ , em gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos de  $Re$  e  $d$  satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada:
$$Re > 1481 - 1629(d); \text{ ou}$$
  - 35 (d) possui uma fração molecular que elui entre  $40^\circ\text{C}$  e  $130^\circ\text{C}$  quando fracionado utilizando TREF, sendo que a

fração possui um teor de comonômero molar pelo menos 5 por cento maior do que o de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, onde dito interpolímero de etileno

5 aleatório comparável possui o(s) mesmo(s) comonômero(s) e um índice de fusão, densidade e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -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,  $G'(100^\circ\text{C})$ ,  
10 sendo que a relação de  $G'(25^\circ\text{C})$  para  $G'(100^\circ\text{C})$  é de cerca de 1:1 a cerca de 10:1; ou

(f) pelo menos uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado utilizando TREF, sendo que a  
15 fração possui um índice de blocos de pelo menos 5 até cerca de 1 e uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , maior que cerca de 1,3, ou

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

2. Fio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a tenacidade residual das fibras elásticas ser de pelo menos 13 cN.

3. Fio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado  
25 pelo fato de a tenacidade residual das fibras elásticas ser de pelo menos 15 cN.

4. Fio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a tenacidade residual das fibras elásticas ser de pelo menos 18 cN.

5. Fio, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-4, caracterizado pelo fato de menos de 5% das fibras elásticas quebrarem conforme medido através de gravação  
30 ácida.

6. Fio, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-4, caracterizado pelo fato de menos de 3% das fibras elásticas quebrarem conforme medido através de gravação  
35 ácida.

7. Fio, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-4, caracterizado pelo fato de menos de 1% das fibras elásticas quebrarem conforme medido através de gravação ácida.
- 5 8. Fio, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-4, caracterizado pelo fato de, para um determinado cone tingido, o delta E médio de uniformidade de cor ser maior que 0,4.
- 10 9. Fio, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-4, caracterizado pelo fato de, para um determinado cone tingido, o delta E de uniformidade de cor da superfície ao núcleo ser maior que 0,4.
- 15 10. Fio, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-4, caracterizado pelo fato de dito fio tingido exibir uma relação de crescimento para estiramento menor que 0,25.