

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 044**

51 Int. Cl.:

**D01F 6/06** (2006.01)

**D01F 8/06** (2006.01)

**D01F 6/30** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09713258 .3**

96 Fecha de presentación: **20.02.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2247776**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.11.2010**

54 Título: **Fibras y materiales no tejidos preparados a partir de polipropileno con gran índice de dispersidad**

30 Prioridad:  
**22.02.2008 EP 08151829**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.04.2012**

73 Titular/es:  
**Total Petrochemicals Research Feluy  
Zone Industrielle C  
7181 Seneffe (Feluy), BE**

72 Inventor/es:  
**HAUBRUGE, Hugues;  
PAVY, Guillaume y  
STANDAERT, Alain**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

**ES 2 379 044 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Fibras y materiales no tejidos preparados a partir de polipropileno con gran índice de dispersidad.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de fibras y filamentos con polipropileno que tienen un gran índice de polidispersidad. La presente invención también se refiere a un material no tejido de alta elongación preparado a partir de dichas fibras y filamentos. También se refiere a laminados preparados a partir de un material no tejido de alta elongación.

El polipropileno es uno de los polímeros más ampliamente usados en fibras y materiales no tejidos. Debido a su versatilidad y sus buenas propiedades químicas y mecánicas, el polipropileno es apropiado para cumplir con los requisitos en muchas aplicaciones diferentes. Las fibras y materiales no tejidos de polipropileno se usan, por ejemplo, en las industrias de la construcción y agrícolas, artículos sanitarios y médicos, alfombras y textiles.

Los polipropilenos usados para fibras y materiales no tejidos tienen un flujo del fundido que puede estar en el rango de 5 dg/min a varios miles de dg/min, dependiendo del procedimiento de producción, uso final, etc. Para fibras de alta tenacidad muy fuertes, se prefiere la parte inferior del rango mientras que para el material no tejido en fundido soplado se prefiere la parte superior del rango. Típicamente, el polipropileno usado en la extrusión de fibras tiene un flujo en fundido en el rango de 5 dg/min a aproximadamente 40 dg/min. El polipropileno usado para el material no tejido con filamentos fusionados entre sí típicamente tiene un índice de fluidez de 25 dg/min a 40 dg/min y se caracteriza adicionalmente por una distribución del peso molecular estrecha (Polypropylene Handbook, ed. Nello Pasquini, 2da edición, Hanser, 2005, p. 397).

El polipropileno se produce generalmente mediante la polimerización de propileno y uno o más comonómeros opcionales en presencia de un catalizador Ziegler-Natta, es decir, un catalizador de coordinación de metal de transición, específicamente un catalizador que contiene haluro de titanio. Estos catalizadores en general también contienen donantes de electrones internos, tales como ftalatos, diéteres o succinatos. El polipropileno producido mediante los catalizadores Ziegler-Natta puede usarse directamente sin modificación para la producción de fibras. El documento W003040442 describe fibras que comprenden un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y al menos uno de etileno y uno o más comonómeros insaturados. Estos polímeros de propileno pueden prepararse con un catalizador Ziegler-Natta que comprende un compuesto de titanio.

El documento US 5.431.994 divulga hilados en fundido de alta resistencia a partir de polímeros de polipropileno que tienen una amplia distribución del peso molecular. La composición del polímero también comprende una mezcla de aproximadamente 0,1%p de un estabilizador convencional.

A partir del documento US 5.529.850 se conoce que los homopolímeros y copolímeros de propileno se usan para producir productos de fibra. Estos polímeros se preparan en presencia de catalizadores sostenidos específicos.

Sin embargo, de modo de mejorar la procesabilidad y las propiedades de los materiales no tejidos en un material no tejido con filamentos fusionados entre sí, la distribución del peso molecular del polipropileno necesita con frecuencia reducirse, lo que puede hacerse térmicamente o químicamente mediante degradación post-reactor.

La Divulgación de Investigación RD 36347, por ejemplo, divulga el uso de un polipropileno degradado a partir de un flujo en fundido de partida de 1 dg/min a un flujo en fundido final de 20 dg/min en la producción de un material no tejido con filamentos fusionados entre sí. El polipropileno degradado tiene una distribución del peso molecular en el rango de 2,1 a 2,6.

Sin ánimo de quedar ligado a ninguna teoría, se cree que en las condiciones de procesamiento usadas en la producción de un material no tejido con filamentos fusionados entre sí, reducir la distribución del peso molecular también reduce la elasticidad de fusión, que a su vez resulta en una reducción de la hinchazón en el troquel y en una menor resistencia al extraer las fibras. Por lo tanto, la estabilidad del procedimiento de hilado, así como la velocidad máxima de hilado, aumenta. Adicionalmente, es más probable que un polipropileno con una limitada distribución del peso molecular retenga la orientación y las buenas propiedades mecánicas del material no tejido.

Sin embargo sigue habiendo una demanda constante de una mejora adicional, tal como por ejemplo una elongación constante y una recuperación elástica parcial mejoradas.

Es un objetivo de la presente invención preparar fibras y filamentos que tienen una elongación excelente.

Es también un objetivo de la presente invención preparar fibras y filamentos que tienen una buena resistencia.

Es un objetivo adicional de la presente invención preparar fibras y filamentos que tienen una recuperación elástica parcial.

Es otro objetivo adicional de la presente invención preparar materiales no tejidos con una alta elongación y buena resistencia a la rasgadura.

Es otro objetivo de la presente invención preparar fibras con capacidad de hilatura estable.

Cualquiera de estos objetivos son al menos parcialmente cumplidos por la presente invención.

5 Por consiguiente, la presente invención divulga fibras y filamentos preparados a partir de un polipropileno que tiene una distribución de peso de 7 o más, en donde el polipropileno se prepara con un sistema de catalizador Ziegler-Natta que incluye un donante de electrones interno que comprende al menos 80%p de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en succinatos, di-cetonas y enamino-iminas o combinaciones de estos.

Adicionalmente, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de fibras y filamentos, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de

(a) polimerizar el propileno y uno o más comonómeros opcionales en presencia de

10 (i) un catalizador Ziegler-Natta y

(ii) un compuesto de organoaluminio,

para producir un polipropileno que tiene una distribución del peso molecular  $P_m/N_m$  de al menos 7;

(b) alimentar el polipropileno de la etapa anterior a un extrusor;

15 (c) posteriormente extrudir por fusión el polipropileno para obtener una corriente de polipropileno fundido;

(d) extrudir la corriente de polipropileno fundido de la etapa (c) a través de un número de capilares finos, usualmente circulares de una hilera, obteniendo por lo tanto filamentos de polipropileno fundido; y

(e) posteriormente reducir rápidamente el diámetro de los filamentos obtenidos en la etapa previa hasta un diámetro final,

20 en la que el polipropileno producido en la etapa (a) es un homopolímero de propileno o un copolímero aleatorio de propileno con uno o más comonómeros, siendo dichos comonómeros etileno o una alfa-olefina  $C_4-C_{10}$ , comprendiendo dicho copolímero aleatorio hasta 6% en peso de comonómero con relación al peso total del copolímero aleatorio; y en donde el catalizador Ziegler-Natta comprende un compuesto de titanio, que tiene al menos un enlace titanio-halógeno, y un donante interno, ambos sostenidos en un haluro de magnesio en forma activa, con el donante interno comprendiendo al menos 80%p con respecto al peso total del donante interno, de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en succinatos, di-cetona, enamino-iminas o combinaciones de estos.

Además, la presente invención proporciona el uso de las fibras y filamentos producidos de acuerdo con el procedimiento anterior en láminas agrícolas, láminas de construcción, coberturas bajo techos o geotextiles.

30 Finalmente, la presente invención también proporciona el uso de un polipropileno de modo de preparar fibras y filamentos de alta elongación,

en la que el polipropileno es un homopolímero de propileno o un copolímero aleatorio de propileno con uno o más comonómeros, siendo dichos comonómeros etileno o una alfa-olefina  $C_4-C_{10}$ , comprendiendo dicho copolímero aleatorio hasta 6% en peso de comonómero con relación al peso total del copolímero aleatorio; y en donde el polipropileno tiene una distribución del peso molecular de al menos 7; y en donde el polipropileno se produce polimerizando propileno y uno o más comonómeros opcionales en presencia de

(i) un catalizador Ziegler-Natta, y

(ii) un compuesto de organoaluminio; y

40 en la que el catalizador Ziegler-Natta comprende un compuesto de titanio, que tiene al menos un enlace titanio-halógeno, y un donante interno, ambos sostenidos en un haluro de magnesio en forma activa, con el donante interno comprendiendo al menos 80%p con respecto al peso total del donante interno, de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en succinatos, di-cetona, enamino-iminas o combinaciones de estos.

45 Para una mejor comprensión, las expresiones "catalizador de succinato", "catalizador de diéter" y "catalizador de ftalato" se usan para denotar un catalizador Ziegler-Natta con un compuesto de succinato como donante de electrones interno, un catalizador Ziegler-Natta con un compuesto de diéter como donante de electrones interno, y un catalizador Ziegler-Natta con un compuesto de ftalato como donante de electrones interno, respectivamente.

Los homo- y copolímeros de propileno se producen en presencia de

(a) un catalizador Ziegler-Natta que comprende un compuesto de titanio, que tiene al menos un enlace titanio-halógeno, y un donante de electrones interno, ambos sostenidos en un haluro de magnesio en forma activa,

(b) un compuesto de organoaluminio, tal como un compuesto de alquilo de aluminio, y

5 (c) un donante de electrones externo opcional (ED).

El catalizador Ziegler-Natta comprende un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace titanio-halógeno y un donante interno, ambos sostenidos en haluro de magnesio en forma activa.

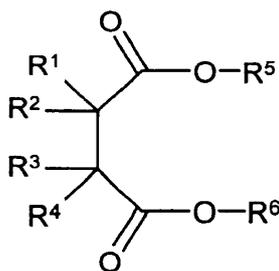
10 El donante interno usado en la presente invención es un succinato, una di-cetona, una enamino-imina o una combinación de estos, o una combinación de estos con un donante interno diferente, tal como por ejemplo un ftalato o un diéter, siempre que dicha mezcla muestre un comportamiento de polimerización comparable a un catalizador Ziegler-Natta con un succinato, una di-cetona, una enamino-imina o una combinación de estos como donante interno. Una mezcla de donantes internos podría comprender, por ejemplo, un succinato y un ftalato o una mezcla de un succinato y un diéter. El donante interno preferido es un succinato o una mezcla de un succinato y un diéter.

15 Alternativamente a un catalizador Ziegler-Natta que comprende una mezcla de donantes internos como se describió anteriormente, también es posible emplear una mezcla de un catalizador Ziegler-Natta con un succinato, una di-cetona, una enamino-imina o una combinación de estos como donante interno, y un catalizador Ziegler-Natta con un donante interno diferente. Por ejemplo, es posible emplear una mezcla de un catalizador de succinato y un catalizador de diéter o una mezcla de un catalizador de succinato y un catalizador de ftalato.

20 Independientemente de si se usa un catalizador Ziegler-Natta con una mezcla de donantes internos o una mezcla de catalizadores Ziegler-Natta, cada uno con un donante de electrones diferente, los donantes internos seleccionados a partir del grupo que consiste en succinatos, di-cetonas o enamino-aminas comprende al menos 80%p, preferiblemente al menos 90%p, más preferiblemente 95 p% e incluso más preferiblemente al menos 99%p del peso total del donante interno. Sin embargo, es más preferible que el donante interno sea un succinato, una enamino-imina o una di-cetona, es decir que el donante interno no sea una combinación. Es más preferible que el donante interno consista esencialmente en un succinato, por ejemplo que al menos 99,5%p del peso total del donante interno sea un succinato.

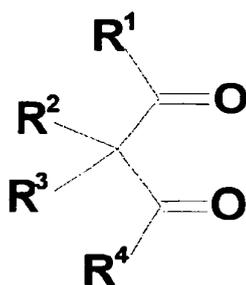
30 Los catalizadores Ziegler-Natta que comprenden un succinato, una di-cetona o una enamino-imina como donante interno pueden obtenerse, por ejemplo, por reacción de un haluro de magnesio anhidro con un alcohol con posterior titanación con un haluro de titanio y reacción con el respectivo compuesto de succinato, di-cetona o enamino-imina como donante interno. Dicho catalizador comprende aproximadamente 2 - 6%p de titanio, aproximadamente 10 - 20%p de magnesio y aproximadamente 5 - 30%p de donante interno, constituyendo el resto cloro y disolvente.

Los compuestos de succinato adecuados tienen la fórmula



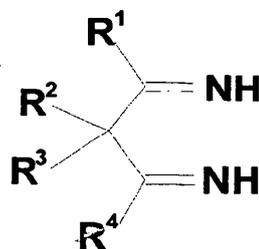
35 en la que cada R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> se selecciona independientemente de hidrógeno, o un grupo alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos, y R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup>, uniéndose al mismo átomo de carbono, pueden enlazarse juntos para formar un ciclo; y R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> se seleccionan independientemente a partir de un grupo alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo lineal o ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos.

Las di-cetonas adecuadas son 1,3-di-cetonas de la fórmula



5 en la que cada  $R^2$  y  $R^3$  se selecciona independientemente de hidrógeno, o un grupo alquilo, alquenilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo  $C_1$ - $C_{20}$  lineal o ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos, y  $R^2$  y  $R^3$ , uniéndose al mismo átomo de carbono, pueden enlazarse juntos para formar un ciclo; y cada  $R^1$  y  $R^4$  se selecciona independientemente de un grupo alquilo, alquenilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo lineal o ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos.

Las enamino-iminas adecuadas tienen la fórmula general



10 en la que cada  $R^2$  y  $R^3$  se selecciona independientemente de hidrógeno, o un grupo alquilo, alquenilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo  $C_1$ - $C_{20}$  lineal o ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos, y  $R^2$  y  $R^3$ , uniéndose al mismo átomo de carbono, pueden enlazarse juntos para formar un ciclo; y cada  $R^1$  y  $R^4$  se selecciona independientemente de un grupo alquilo, alquenilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo lineal o ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos.

15 En el procedimiento de polimerización de la presente invención el donante de electrones interno (ED) es opcional. No obstante, se prefiere realizar la polimerización en presencia de un donante de electrones externo (ED). Los donantes de electrones externos (ED) adecuados incluyen ciertos silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y combinaciones de estos. Se prefiere usar un 1,3-diéter como se describió anteriormente o un silano. Es más preferible usar silanos de la fórmula general



20 En la que  $R^a$ ,  $R^b$  y  $R^c$  denotan un radical de hidrocarburo, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y en donde p y q son números que están en el rango de 0 a 3 con su suma  $p + q$  siendo igual a o menor que 3.  $R^a$ ,  $R^b$  y  $R^c$  pueden elegirse independientemente a partir de los demás y pueden ser los mismos o diferentes. Ejemplos específicos de dichos silanos son  $(tert\text{-butil})_2Si(OCH_3)_2$ ,  $(ciclohexil)(metil) Si(OCH_3)_2$  (denominado "donante C"),  $(fenil)_2Si(OCH_3)_2$  y  $(ciclopentil)_2 Si(OCH_3)_2$  (denominado "donante D").

25 El compuesto de organoaluminio usado en el procedimiento de la presente invención es trietilaluminio (TEAL). De manera ventajosa, el trietilaluminio tiene un contenido de hidruro expresado como  $AlH_3$ , menor que 1,0%p con respecto al trietilaluminio. Más preferiblemente, el contenido de hidruro es menor que 0,5%p, y más preferiblemente el contenido de hidruro es menor que 0,1%p. Un compuesto de organoaluminio que contuviera cantidades menores de otros compuestos de la familia de trialkilaluminio, tales como compuestos de triisobutil aluminio, tri-n-butil aluminio y lineales o cíclicos de alquil aluminio que contienen dos o más átomos Al, no se apartaría del alcance de la invención, siempre que muestren un comportamiento de polimerización comparable al de TEAL.

En el procedimiento de la presente invención, la relación molar entre Al y Ti preferiblemente es como máximo 40, más preferiblemente está en el rango de 10 a 40 y más preferiblemente está en el rango de 15 a 35.

35 Si un donante de electrones externo (ED) está presente, la relación molar entre Al y ED preferiblemente es como máximo 250 y más preferiblemente está en el rango de 5 a 200.

Antes de alimentarse al reactor de polimerización, el sistema catalítico preferiblemente se somete a una etapa de premezcla y/o pre-polimerización. En la etapa de premezcla, el trietilaluminio (TEAL) y el donante de electrones externo (ED), si está presente, que se han puesto en contacto previamente, se mezclan con el catalizador Ziegler-Natta a una temperatura en el rango de  $0^\circ C$  a  $30^\circ C$ , preferiblemente en el rango de  $5^\circ C$  a  $20^\circ C$ , durante hasta 15

min. La mezcla de TEAL, donante de electrones externo y el catalizador Ziegler-Natta se pre-polimeriza con propileno a una temperatura en el rango de 10°C a 100°C, preferiblemente en el rango de 10°C a 30°C, durante 1 a 30 min, preferiblemente durante 2 a 20 min.

5 La polimerización de propileno y uno o más comonómeros opcionales puede llevarse a cabo de acuerdo con técnicas conocidas. La polimerización puede llevarse a cabo, por ejemplo, en propileno líquido como medio de reacción. También puede llevarse a cabo en un diluyente, tal como un hidrocarburo que es inerte en condiciones de polimerización (polimerización de suspensión). También puede llevarse a cabo en la fase gaseosa.

10 Para la presente invención los homopolímeros de propileno y los copolímeros aleatorios se producen preferiblemente mediante polimerización en propileno líquido a temperaturas en el rango de 20°C a 100°C. Preferiblemente, temperaturas en el rango de 60°C a 80°C. La presión puede ser atmosférica o superior. Preferiblemente la presión es de entre 25 y 50 bares.

15 Se usa el hidrógeno para controlar las longitudes de la cadena de los polímeros de propileno. Para la producción de polímeros de propileno con alto MFI, es decir, con bajo peso molecular promedio y cadenas de polímero cortas, la concentración de hidrógeno en el medio de polimerización necesita aumentarse. Por el contrario, la concentración de hidrógeno en el medio de polimerización tiene que reducirse de modo de producir polímeros de propileno con MFI bajo, es decir, con un alto peso molecular promedio y cadenas de polímeros largas.

Para la presente invención la producción de los polímeros de propileno puede llevarse a cabo en un reactor de polimerización simple, el cual, con los catalizadores de polimerización usados en la presente invención, conduce a una amplia distribución del peso molecular.

20 Alternativamente, la producción de los polímeros de propileno puede llevarse a cabo en dos o más reactores de polimerización secuencial, es decir dos o más reactores de polimerización en serie, en donde el polímero de propileno producido en cada uno de los dos o más reactores de polimerización secuencial tiene un peso molecular promedio diferente. En la práctica, la producción de polímeros de propileno que tienen diferente peso molecular promedio puede lograrse teniendo diferentes concentraciones de hidrógeno en el medio de polimerización en cada uno de al menos dos reactores de polimerización.

25 El polipropileno que puede usarse en la presente invención es un homopolímero o un copolímero aleatorio de propileno con uno o más comonómeros, siendo dicho comonómero etileno o una alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, tal como buteno-1, penteno-1, hexeno-1, octeno-1, 4-metil-penteno-1. Los comonómeros preferidos son etileno y buteno-1. El comonómero más preferido es etileno.

30 El copolímero aleatorio de la presente invención comprende como máximo 6% en peso, preferiblemente como máximo 5% en peso y más preferiblemente como máximo 3% en peso de comonómero. Preferiblemente, el copolímero aleatorio de la presente invención comprende al menos 0,1% en peso, más preferiblemente al menos 0,2% en peso y más preferiblemente al menos 0,5% en peso de comonómero.

35 En la presente invención, el polipropileno tiene una distribución del peso molecular de Pm/Nm de al menos 7, ex-reactor, siendo Nm el peso molecular promedio en número y Pm el peso molecular promedio en peso. Los pesos moleculares pueden determinarse, por ejemplo, por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) como se describe en el ejemplo. Más preferiblemente el polipropileno de la presente invención tiene una distribución del peso molecular Pm/Nm de al menos 8, ex-reactor. La elección del donante interno determina el índice de polidispersidad. La expresión "ex-reactor" se usa para indicar que el polipropileno no se ha sometido a ningún tratamiento post-reactor para cambiar su distribución del peso molecular.

40 El polipropileno de la presente invención se caracteriza por un índice de flujo del fundido en el rango de 1 a 2000 dg/min, según se mide de acuerdo con ISO 1133, condición L, a una temperatura de 230°C bajo una carga de 2,16 kg. Cuando se usa para el hilado de fibras, el flujo del fundido del polipropileno está el rango de 5 dg/min a 40 dg/min. Cuando se usa en el procedimiento de con filamentos fusionados entre sí, el flujo del fundido del polipropileno es de al menos 10 dg/min, preferiblemente al menos 12, 14, 16, 18 o 20 dg/min. Cuando se usa en el procedimiento de con filamentos fusionados entre sí, el flujo del fundido del polipropileno es como máximo de 300 dg/min, preferiblemente como máximo 200 dg/min, más preferiblemente como máximo 150 dg/min, incluso más preferiblemente como máximo 100 dg/min y más preferiblemente como máximo 60 dg/min. Cuando se usa en el procedimiento de fundido soplado, el flujo del fundido del polipropileno de metaloceno es de al menos 100 dg/min, preferiblemente al menos 150 dg/min, más preferiblemente al menos 200 dg/min, incluso más preferiblemente al menos 250 dg/min y más preferiblemente al menos 300 dg/min. Cuando se usa en el procedimiento de fundido soplado, el flujo del fundido del polipropileno es como máximo de 2000 dg/min, preferiblemente como máximo 1800 dg/min, más preferiblemente como máximo 1600 dg/min y más preferiblemente como máximo 1400 dg/min.

55 El polipropileno de la presente invención, preparado con un donante de electrones interno de succinato, se caracteriza por una alta isotacticidad, de la cual el contenido de pentadas mmmm es una medida. El contenido de pentadas mmmm es de al menos 90%, preferiblemente al menos 92%, 94%, 95%, 96% o 97%. La isotacticidad se determina por análisis de <sup>13</sup>C-NMR como se describe en los ejemplos.

Las fibras y filamentos de polipropileno de la presente invención se producen por métodos bien conocidos por el experto en la técnica. El polipropileno se funde en un extrusor, preferiblemente se pasa a través de una bomba de fusión para asegurar una tasa de alimentación constante y luego se extrude a través de un número de capilares finos de una hilera. Las fibras y filamentos aun fundidos se enfrían simultáneamente con aire, se estiran hasta un diámetro final y se recolectan. Por ejemplo, se recolectan en un enrollador u otro medio de recolección adecuado. Preferiblemente, no se lleva a cabo ninguna etapa de estiramiento adicional con las fibras y filamentos obtenidos de ese modo, es decir se producen "tal como se hilan".

La presente invención también proporciona un procedimiento para la producción de fibras y filamentos, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- 10 (a) proporcionar una resina de polipropileno que tiene un índice de polidispersidad de al menos 7,
- (b) alimentar el polipropileno de la etapa previa a un extrusor,
- (c) posteriormente extrudir por fusión el polipropileno para obtener una corriente de polipropileno fundido,
- (d) extrudir la corriente de polipropileno fundido de la etapa (c) a través de un número de capilares finos, usualmente circulares de una hilera, obteniendo, por lo tanto, filamentos de polipropileno fundido, y
- 15 (e) posteriormente reducir rápidamente el diámetro de los filamentos obtenidos en la etapa previa hasta un diámetro final.

Las fibras y filamentos de la presente invención pueden ser fibras o filamentos de múltiples componentes. Preferiblemente son fibras o filamentos de dos componentes. Las fibras o filamentos de dos o múltiples componentes son conocidos en varias configuraciones diferentes, tales como por ejemplo configuraciones lado a lado, envoltura-núcleo, islas en el mar, sectores o bandas. Las fibras o filamentos de dos o múltiples componentes pueden formarse mediante coextrusión de al menos dos componentes diferentes en una fibra o filamento. Esto se realiza alimentando los diferentes componentes a un número correspondiente de extrusores y combinando las diferentes fusiones en una fibra o filamento simple. La fibra o filamento resultante tiene al menos dos fases de polímero esencialmente continuo diferentes. Dichas fibras o filamentos, su producción, así como su formación en un material no tejido, son bien conocidos por los expertos y, por ejemplo, se describen en F. Fourné, Synthetische Fasern, Carl Hanser Verlag, 1995, capítulo 5.2 o en B.C. Goswami et al., Textile Yarns, John Wiley & Sons, 1977, p. 371 - 376.

La presente invención también divulga un procedimiento para la producción de fibras y filamentos tal como se hilan de múltiples componentes, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de

- 30 (a) proporcionar una primera resina de polipropileno que tiene un índice de polidispersidad de al menos 7;
- (a2) proporcionar al menos un polímero termoplástico adicional;
- (b') alimentar el polipropileno de la etapa (a) y al menos un polímero termoplástico adicional de la etapa (b) a extrusores separados;
- 35 (c') extrudir por fusión consecutivamente el polipropileno y al menos una resina adicional o combinar para obtener una corriente de polímero fundido a partir de cada extrusor;
- (d') coextrudir las corrientes de polímero fundido de la etapa d) a partir de un número de capilares finos de una hilera, obteniendo por lo tanto filamentos de múltiples componentes de polímero fundido, y
- (e) posteriormente reducir rápidamente el diámetro de los filamentos obtenidos en la etapa previa hasta un diámetro final.

- 40 Los materiales no tejidos de la presente invención pueden producirse mediante cualquier procedimiento adecuado. Los procedimientos preferidos son el procedimiento de con filamentos fusionados entre sí y el procedimiento de fundido soplado. De estos, el procedimiento de con filamentos fusionados entre sí es el más preferido. En el procedimiento de con filamentos fusionados entre sí así como en el procedimiento de fundido soplado las fibras y filamentos extrudidos se estiran solamente en el estado fundido. Para el propósito de la presente invención las fibras y filamentos comprendidos en un material no tejido con filamentos fusionados entre sí o un material no tejido fundido soplado se consideran por lo tanto como fibras y filamentos "tal como se hilan".
- 45

En el procedimiento de con filamentos fusionados entre sí, el polipropileno se funde en un extrusor, preferiblemente primero se pasa a través de una bomba de fusión para asegurar una tasa de alimentación constante y luego se extrude a través de un número de capilares finos, usualmente circulares de una hilera, obteniendo así filamentos. La formación de filamentos puede realizarse usando una hilera simple con un gran número de agujeros, típicamente varios miles, o usando varias hileras pequeñas con un número mucho menor de agujeros por hilera. Luego de salir de la hilera, los filamentos aun fundidos se aplacan mediante una corriente de aire. El diámetro de los filamentos

luego se reduce rápidamente mediante un flujo de aire de alta presión. Las velocidades de aire en esta etapa de descenso pueden estar en el rango de hasta varios miles de metros por minuto.

5 Luego del descenso el material no tejido se prepara recolectando los filamentos en un soporte, por ejemplo un cable de formación o una correa de formación porosa, por lo tanto formando primero una red sin unir, que luego se pasa a través de rollos de compactación y finalmente a través de una etapa de unión. La unión de la tela puede lograrse mediante unión térmica, hidroligado, perforación de agujas o unión química.

Por lo tanto, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de fibras y filamentos, comprendiendo dicho procedimiento adicionalmente las etapas de

(f) recolectar los filamentos obtenidos en la etapa (e) en un soporte, y

10 (g) posteriormente unir los filamentos recolectados para formar un material no tejido unido.

En el procedimiento de fundido soplado, la composición de polipropileno se funde en un extrusor, preferiblemente primero se pasa a través de una bomba de fusión para asegurar una tasa de alimentación constante y luego a través de los capilares de un troquel de fundido soplado especial. Usualmente los troqueles de fundido soplado tienen una línea simple de capilares circulares a través de los cuales pasa el polímero fundido. Luego de salir del troquel, los filamentos aun fundidos se ponen en contacto primero con aire caliente a una alta velocidad, que rápidamente estira las fibras. Luego se ponen en contacto con aire frío que solidifica los filamentos. El material no tejido se forma depositando los filamentos directamente en un cable de formación o una banda de formación porosa.

Los materiales compuestos pueden formarse a partir de dos o más materiales no tejidos, de los cuales al menos uno está hecho de acuerdo con la presente invención. En particular, los compuestos comprenden una capa de material no tejido con filamentos fusionados entre sí (S) de acuerdo con la presente invención o una capa de materiales no tejidos fundida soplada (M) de acuerdo con la presente invención. Los compuestos de acuerdo con la presente invención pueden ser por ejemplo SS, SSS, SMS, SMMSS o cualquier otra combinación de capas de materiales no tejidos con filamentos fusionados entre sí y fundidas sopladas. En una realización preferida de acuerdo con la presente invención, la resina de polipropileno de la presente invención se usa en la envoltura de una configuración bicomponente concéntrica.

Se puede combinar un primer material no tejido o compuesto, estando dicho primer material no tejido o compuesto de acuerdo con la presente invención, y una película, para formar un laminado. La película preferiblemente es una película de poliolefina. El laminado se forma juntando el primer material no tejido o compuesto y la película y laminarlos entre sí por ejemplo pasándolos a través de un par de rollos de laminación. Los laminados pueden incluir adicionalmente un segundo material no tejido o compuesto, que puede estar, pero no necesariamente, de acuerdo con la presente invención, en la cara de la película opuesta a la del primer material no tejido o compuesto. En una realización preferida, la película del laminado es una película de poliolefina respirable, resultando así en un laminado con propiedades respirables. Por lo tanto, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de fibras y filamentos, comprendiendo dicho procedimiento adicionalmente la etapa de

35 (h) laminar una película al material no tejido unido obtenido en la etapa (g).

Preferiblemente, el polipropileno usado para producir las fibras y filamentos de acuerdo con la presente invención se degrada térmicamente o químicamente luego de que se retira del reactor de polimerización. Más preferiblemente, se degrada químicamente (desviscosificado). Para la degradación química el polipropileno se funde y se pone en contacto con un peróxido (por ejemplo 2,5-dimetilhexano-2,5-di-terbutilperóxido) conduciendo a la generación de radicales que a su vez conducen a una ruptura de las cadenas de polímeros. Por lo tanto, el índice de flujo del fundido del polipropileno aumenta a partir de un primer índice de flujo del fundido  $MFI_1$  antes de la degradación a un segundo índice de flujo del fundido  $MFI_2$  luego de la degradación. Como consecuencia de que cadenas poliméricas más largas son atacadas preferiblemente por los radicales por razones estadísticas, la distribución del peso molecular se reduce. La desviscosificación del polipropileno se lleva a cabo usualmente a temperaturas en el rango de 200°C a 250°C. Por ejemplo puede realizarse en el extrusor en la etapa de granulación de una planta de fabricación de polipropileno. Alternativamente, puede realizarse en la etapa de extrusión de fusión como parte del procedimiento para la producción de fibras y filamentos.

El alcance al cual un polipropileno se ha degradado puede describirse con la relación de degradación, que es la relación entre  $MFI_2$  y  $MFI_1$ , es decir, la relación entre el segundo índice de flujo del fundido  $MFI_2$  luego de la degradación y el primer índice de flujo del fundido  $MFI_1$  antes de la degradación. Preferiblemente, el polipropileno usado en la presente invención tiene una relación de degradación entre  $MFI_2$  y  $MFI_1$  de al menos 2, más preferiblemente al menos 3 y más preferiblemente al menos 4. Preferiblemente, el polipropileno usado en la presente invención tiene una relación de degradación de como máximo 100, más preferiblemente como máximo 50, incluso más preferiblemente como máximo 30 y más preferiblemente como máximo 20. El índice de flujo del fundido se mide de acuerdo con ISO 1133 a 230°C y 2,16 kg.

La presente invención es particularmente útil en la preparación de materiales no tejidos y laminados de materiales no tejidos de alta elongación. Estos materiales no tejidos y laminados son muy útiles en aplicaciones donde se

requieren la elongación y la resistencia a la rasgadura tal como por ejemplo láminas agrícolas que se colocan sobre los campos y se estiran fácilmente para absorber el crecimiento de la planta. También son útiles para láminas de construcción, en coberturas bajo techos y en aplicaciones de geotextiles.

- 5 Las fibras y filamentos preparados de acuerdo con la presente invención se caracterizan por una elongación muy larga. La elongación al romperse medida en fibras es de hasta 20%, preferiblemente 50%, y más preferiblemente 100% mayor que el de las fibras o filamentos equivalentes preparados con una resina de polipropileno producida con sistema de catalizador Ziegler-Natta que incluye otro donante de electrones interno distinto del succinato, incluso si dicha resina de polipropileno se desviscosifica. La presente invención por lo tanto también proporciona el uso de un polipropileno como se define en la presente invención para la preparación de fibras y filamentos de alta elongación.
- 10 El polipropileno de la presente invención puede también contener aditivos tales como, a modo de ejemplo, antioxidantes, estabilizadores livianos, depuradores de ácido, aditivos antiestáticos y colorantes.

### Ejemplos

El índice de flujo del fundido se midió de acuerdo con la norma ISO 1133, condición L, usando un peso de 2,16 kg y una temperatura de 230°C.

- 15 Los pesos moleculares se determinaron mediante Cromatografía de Exclusión por Tamaño (SEC) a una alta temperatura (145°C). Una muestra de 10 mg de PP se disolvió a 160°C en 10 ml de triclorobenceno (grado técnico) durante 1 hora. Las condiciones analíticas para el Alliance GPCV 2000 de WATERS fueron:

- Volumen: +/- 400µl

- Temperatura del inyector: 140°C

- 20 - Columna y detector: 145°C

- Juego de columnas: 2 Shodex AT-806MS y 1 Styragel HT6E

- Caudal: 1ml/min

- Detector: índice de refracción

- Calibración: estándares estrechos de poliestireno

- 25 - Cálculo: Basado en la relación Mark-Houwink ( $\log(M_{PP}) = \log(M_{PS}) - 0,25323$ )

Los solubles de xileno (XS) se determinaron de la siguiente manera: se pesaron en un matraz entre 4,5 y 5,5 g de polímero de propileno y se agregaron 300 ml de xileno. El xileno se calentó con agitación a reflujo durante 45 minutos. La agitación se continuó durante 15 minutos exactamente sin calentar. El matraz luego se colocó en un juego de baño con termostato a 25°C +/- 1°C durante 1 hora. Se filtró la solución a través de papel de filtro Whatman n° 4 y se recolectaron exactamente 100 ml de disolvente. El disolvente luego se evaporó y el residuo se secó y se pesó. El porcentaje de solubles de xileno ("XS"), es decir el porcentaje de la fracción soluble de xileno luego se calculó de acuerdo con

$$XS \text{ (en \%p)} = (\text{Peso del residuo} / \text{Peso total inicial de PP}) * 300$$

estando todos los pesos en la misma unidad, tal como por ejemplo en gramos.

- 35 La isotacticidad se determinó mediante análisis de <sup>13</sup>C-NMR en el polímero total. En la región espectral de los grupos metilo las señales que corresponden a las pentadas mmmm, mmmr, mmrr y mrrm se asignaron usando datos publicados, por ejemplo A. Razavi, Macromol. Symp., vol. 89, páginas 345-367. Solamente las pentadas mmmm, mmmr, mmrr y mrrm se tomaron en consideración debido a la débil intensidad de las señales que corresponden a las pentadas restantes. Para la señal que se relaciona con la pentada mmrr se realizó una corrección por su superposición con una señal de metilo relacionada con las inserciones 2,1. El porcentaje de pentadas mmmm se calculó luego de acuerdo con

$$\% \text{ mmmm} = \text{ÁREAmmmm} / (\text{ÁREAmmmm} + \text{ÁREAmmmr} + \text{ÁREAmrrr} + \text{ÁREAmrrm}) * 100$$

- El análisis de <sup>13</sup>C-NMR se realizó usando un espectrómetro Bruker NMR de 400 MHz en condiciones de tal modo que la intensidad de señal en el espectro fuera directamente proporcional al número total de átomos de carbono que contribuyen en la muestra. Dichas condiciones son bien conocidas por el experto en la técnica e incluyen por ejemplo un tiempo de relajación suficiente, etc. En práctica la intensidad de una señal se obtiene de su entero, es decir, el área correspondiente. Los datos se adquirieron usando desacople de protones, 4000 escaneos por espectro, una demora de repetición de pulso de 20 segundos y un ancho espectral de 26000 Hz. La muestra se preparó disolviendo una cantidad suficiente de polímero en 1,2,4-triclorobenceno (TCB, 99%, grado espectroscópico) a 130°C y una agitación ocasional para homogenizar la muestra, seguida por la adición de

benceno-d<sub>6</sub> (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, grado espectroscópico) y una cantidad menor de hexametildisiloxano (HMDS, 99,5+ %), con HDMS sirviendo como estándar interno. Para dar un ejemplo, se disolvieron aproximadamente 200 mg de polímero en 2,0 ml de TCB, seguido por la adición de 0,5 ml de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> y de 2 a 3 gotas de HMDS. Tras la adquisición de datos los desplazamientos químicos se refieren a la señal de HMDS estándar interno, al que se le asigna un valor de 2,03 ppm.

La resistencia a la tracción y la elongación de los materiales no tejidos se midieron de acuerdo con ISO 9073-3:1989.

De modo de ilustrar las ventajas de la presente invención se seleccionó un total de cuatro polipropilenos, de los cuales R1 y R4 sirvieron como ejemplos comparativos. El polipropileno R1 corresponde a un grado de con filamentos fusionados entre sí de polipropileno típico, que se produjo usando un catalizador Ziegler-Natta con un ftalato como donante interno. El R1 se desviscosifica con una relación de degradación de aproximadamente 6. El polipropileno R2 era una resina ex-reactor preparada con un catalizador Ziegler-Natta con un succinato como donante interno. El polipropileno R3 era una resina ex-reactor preparada con un catalizador Ziegler-Natta con un succinato como donante interno, la resina ex-reactor degradándose a un índice de flujo del fundido final de 25 dg/min con una relación de degradación comparable a aquella de R1. El polipropileno R4 era una resina ex-reactor preparada con un catalizador Ziegler-Natta con un diéter como donante interno en vez de un succinato. Las propiedades de polipropileno se proporcionan en la Tabla I.

Todos los polipropilenos se aditivizaron con el mismo paquete estándar de aditivos.

TABLA I

	R1	R2	R3	R4
MFI (dg/min)	25	25	25	25
Sol. de Xileno (%p)	3,4	4,5	3,4	No medido
Nm/Pm/Mz (kg/mol)	41/164/429	25/253/1231	34/169/533	28/201/761
D/D'	4,0/2,6	10,0/4,9	4,9/3,1	7,1/3,8
mmmm (%)	97,1	97,7	97,6	No medido

Las fibras se prepararon en una línea de hilado de fibras Busschaert con dos troqueles circulares de 112 agujeros cada uno, cada agujero teniendo un diámetro de 0,5 mm. El hilado se llevó a cabo a una temperatura de 250°C a una velocidad de 0,5 g/agujero/min. Se produjeron fibras de 3,8 dtex a una velocidad de 1300 m/min. No se realizó ninguna etapa adicional de estiramiento. Las propiedades mecánicas de las fibras se resumen en la Tabla II.

TABLA II

	R1	R2	R3	R4
Titulación (dtex)	3,79	3,82	3,83	3,0
Tenacidad al máximo (cN/tex)	21	10	18,1	13,5
Elong. a rotura (%)	234	580	287	410

Se puede ver que las fibras de acuerdo con la presente invención R2 muestran un aumento considerable en elongación, de aproximadamente 150% con respecto al polipropileno R1 de referencia y de aproximadamente 75% con respecto a un polipropileno ex-reactor Ziegler-Natta comparable preparado con un donante de electrones interno de diéter, polipropileno R4.

Los no tejidos preparados a partir de dichas fibras también muestran un aumento sustancial en la capacidad extensional y exhiben una excelente resistencia al desgarro.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de producción de fibras y filamentos, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de
  - (a) polimerizar propileno y uno o más comonómeros opcionales en presencia de
    - (i) un catalizador Ziegler-Natta, y
    - (ii) un compuesto de organoaluminio,
- 5 para producir un polipropileno que tiene una distribución del peso molecular  $P_m/N_m$  de al menos 7;
  - (b) alimentar el polipropileno de la etapa previa a un extrusor;
  - (c) posteriormente extrudir por fusión el polipropileno para obtener una corriente de polipropileno fundido;
  - (d) extrudir la corriente de polipropileno fundido de la etapa (c) a través de un número de capilares finos, usualmente circulares de una hilera, obteniendo por lo tanto filamentos de polipropileno fundido; y
  - 10 (e) posteriormente reducir rápidamente el diámetro de los filamentos obtenidos en la etapa previa hasta un diámetro final,

en el que el polipropileno producido en la etapa (a) es un homopolímero de propileno o un copolímero aleatorio de propileno con uno o más comonómeros, siendo dichos comonómeros etileno o una alfa-olefina  $C_4-C_{10}$ , comprendiendo dicho copolímero aleatorio hasta 6% en peso de comonómero con relación al peso total del copolímero aleatorio; y en el que el catalizador Ziegler-Natta comprende un compuesto de titanio, que tiene al menos un enlace titanio-halógeno, y un donante interno, ambos sostenidos en un haluro de magnesio en forma activa, con el donante interno comprendiendo al menos 80%p con respecto al peso total del donante interno de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en succinatos, di-cetona, enamino-iminas o combinaciones de estos.
- 15 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el donante interno consiste esencialmente en un compuesto de succinato.
- 20 3. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que en la etapa (a) el propileno y uno o más comonómeros opcionales se polimerizan en presencia adicional de
  - (iii) un donante de electrones externo (ED).
- 25 4. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende adicionalmente la etapa de
  - (a1) degradar térmicamente o químicamente el polipropileno producido en la etapa (a) a partir de un primer índice de fluidez  $MFI_1$  a un segundo índice de fluidez  $MFI_2$ , de modo que la relación del primer al segundo índice de fluidez,  $MFI_1/MF_2$  es al menos 2, con el índice de fluidez midiéndose de acuerdo con ISO 1133 a 230°C y 2,16 kg.
- 30 5. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los filamentos obtenidos en la etapa (e) no se someten a una etapa de estiramiento adicional.
6. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende adicionalmente las etapas de
  - (f) recolectar los filamentos obtenidos en la etapa (e) en un soporte, y
  - 35 (g) posteriormente aglutinar los filamentos recolectados para formar un material no tejido aglutinado.
7. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende adicionalmente la etapa de
  - (h) laminar una película al material no tejido unido obtenido en la etapa (g).
- 40 8. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material no tejido es un material no tejido con filamentos fusionados entre sí.
9. El uso de las fibras y filamentos producidos de acuerdo con el procedimiento de las reivindicaciones 1 a 8 en láminas agrícolas, láminas de construcción, coberturas bajo techos o geotextiles.
10. El uso de un polipropileno de modo de preparar fibras y filamentos de alta elongación, en el que el polipropileno es un homopolímero de propileno o un copolímero aleatorio de propileno con uno o más comonómeros, siendo

dichos comonómeros etileno o una alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, comprendiendo dicho copolímero aleatorio hasta 6% en peso de comonómero con relación al peso total del copolímero aleatorio; y

en el que el polipropileno tiene una distribución del peso molecular de al menos 7; y

5 en el que el polipropileno se produce polimerizando el propileno y uno o más comonómeros opcionales en presencia de

(i) un catalizador Ziegler-Natta, y

(ii) un compuesto de organoaluminio; y

10 en el que el catalizador Ziegler-Natta comprende un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace titanio-halógeno, y un donante interno, ambos soportados en un haluro de magnesio en forma activa, con el donante interno comprendiendo al menos 80%p con respecto al peso total del donante interno de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en succinatos, di-cetona, enamino-iminas o combinaciones de estos.

11. El uso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el donante interno consiste esencialmente en un compuesto de succinato.