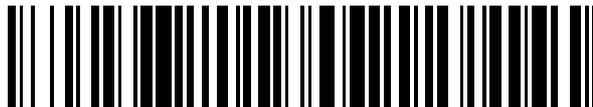


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 806**

51 Int. Cl.:

C08F 10/06 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2013 E 13734987 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2015 EP 2867262**

54 Título: **Polímero de propileno para fibras de alta tenacidad y no tejidos**

30 Prioridad:

27.06.2012 EP 12173766

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.01.2016

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**GEEURICKX, PETER;
STANDAERT, ALAIN y
ZULIANI, JEAN-LUC**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 557 806 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

Polímero de propileno para fibras de alta tenacidad y no tejidos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a polímeros de propileno que tienen un índice de fluidez en el intervalo de 3,0 dg/min a 8,0 dg/min que son particularmente adecuados para fibras de alta tenacidad e hilos y no entretejidos. La presente invención también se refiere a un procedimiento para la producción de dichos polímeros de propileno.

Problema técnico y técnica anterior

10 La combinación de propiedades mecánicas y físicas junto con una buena procesabilidad y un buen rendimiento económico han hecho del polipropileno el material elegido para un gran número de fibras y aplicaciones no entretejidas, tales como para artículos de construcción y en agricultura, artículos sanitarios y médicos, alfombras, textiles. En los últimos años las fibras de alta tenacidad y entretejidos para su uso, por ejemplo, en agricultura y en la industria del automóvil son algunas de las aplicaciones que han acaparado una atención especial. En general, las fibras de alta tenacidad se pueden definir como con una tenacidad de al menos 45 cN/tex.

15 Dependiendo de las propiedades finales deseadas de las fibras y no entretejidos y de los procedimientos de procesamiento usados en su producción, los requerimientos del polipropileno, por ejemplo el índice de fluidez, pueden diferir enormemente. Los polipropilenos usados para fibras y no entretejidos en general tienen un índice de fluidez en el intervalo de 3 dg/min para fibras de alta tenacidad muy fuertes hasta varios miles de dg/min para no entretejidos soplados por fusión.

20 Las fibras de alta tenacidad se pueden producir fundiendo un polipropileno en una extrusora y extruyendo el polipropileno fundido a través de los capilares finos de una hilera para obtener filamentos. A continuación estos filamentos se enfrían y solidifican. Para incrementar la tenacidad, las fibras solidificadas se vuelven a calentar, se estiran a temperatura elevada y por último se recuecen. En general, se observa que la tenacidad de las fibras se incrementa con el incremento de la relación de estiramiento. No obstante, el incremento en la tenacidad va acompañado de una reducción en la elongación. Esto da lugar a fibras que tienen una alta tenacidad pero que, debido a que son demasiado rígidas, son incapaces de absorber energía y por tanto tienden a romperse fácilmente. Para evitar estos problemas las fibras deseables deben tener una tenacidad máxima de 45 cN/tex o superior y una elongación hasta rotura del 55 % o superior, mejor del 65 % o superior, para que sean muy adecuadas para fibras de alta tenacidad y no entretejidos.

30 Con el fin de permitir un mayor incremento en la tenacidad de las fibras y en consecuencia permitir no entretejidos más fuertes o no entretejidos que tengan un peso inferior mientras mantienen el mismo rendimiento, hay interés en obtener polímeros de propileno mejorados adecuados para la producción de dichas fibras de alta tenacidad. Por tanto es un objeto de la presente invención proporcionar polímeros de propileno que permitan la producción de fibras con mayores tenacidades.

35 Además, es un objeto de la presente invención proporcionar polímeros de propileno que permitan la producción de fibras con buenas propiedades de elongación.

Por otra parte, es un objeto particular de la presente invención proporcionar polímeros de propileno que permitan la producción de fibras con mayores tenacidades y buenas propiedades de elongación.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar polímeros de propileno caracterizados por una buena procesabilidad en el bobinado de fibras y en la producción de no entretejidos.

Breve descripción de la invención

Ahora hemos descubierto que se puede cumplir al menos uno de los objetivos anteriores al proporcionar un polímero de propileno con hasta y que incluye el 1,0 % en peso, con respecto al peso total del polímero de propileno, de al menos un comonomero, dicho polímero de propileno que se caracteriza por

- 45
- un índice de fluidez en el intervalo de 3,0 a 8,0 dg/min, determinado de acuerdo con la norma ISO 1133, condición L, 230 °C, 2,16 kg.
 - un contenido de solubles en xileno en el intervalo del 1,0 % en peso al 3,5 % en peso con respecto al peso total del polímero de propileno,
 - un índice de polidispersidad de al menos 3,0 y como máximo de 5,0,
 - un contenido de pentadas mmmm en el intervalo del 97,0 % al 99,0 %, determinado sobre la fracción de heptano

50

 - insoluble de la fracción de insolubles en xileno, y
 - una capacitancia de recuperación en el intervalo $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ a $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$.

Además, la presente invención también desvela fibras, hilos y no entretejidos que comprenden dicho polímero de propileno.

Por otra parte, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción del polímero de propileno de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 que comprende las etapas de:

- 5 (a) polimerización de propileno o polimerización de propileno y al menos un comonomero en presencia de un catalizador de polimerización de Ziegler-Natta, un alquil aluminio, e hidrógeno, dicho catalizador de polimerización de Ziegler-Natta que comprende un compuesto de titanio, que tiene al menos un enlace titanio-halógeno, y un donador interno, ambos sobre un soporte de haluro de magnesio en forma activa,

en el que el procedimiento se controla para producir el polímero de propileno con las propiedades proporcionadas anteriormente.

Descripción detallada de la invención

- 10 Para los fines de la presente invención, los términos "polipropileno" y "polímero de propileno" se pueden usar indistintamente.

Para los fines de la presente invención, los términos "fibra" y "filamento" se pueden usar indistintamente.

- 15 Para los fines de la presente invención, el término "homopolímero de propileno" se usa para indicar un polímero de propileno con hasta, y que incluye, el 0,05 % en peso, con respecto al peso total del polímero de propileno, de al menos un comonomero.

Para los fines de la presente invención, el término "copolímero de propileno aleatorio" se usa para indicar un polímero de propileno con más del 0,05 % en peso, por ejemplo, del 0,051 % en peso, hasta y que incluye, el 1,0 % en peso, con respecto al peso total del polímero de propileno, de al menos un comonomero.

- 20 A lo largo de esta solicitud el índice de fluidez (MFI) de los polímeros de propileno se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición L, a una temperatura de 230 °C bajo una carga de 2,16 kg.

- 25 Ahora hemos descubierto que se puede conseguir al menos uno de los objetivos mencionados anteriormente al suministrar un polímero de propileno con entre el 0 % en peso y el 1,0 % en peso, con respecto al peso total del polímero de propileno, de al menos un comonomero, dicho polímero de propileno que tiene un índice de fluidez (MFI) en un intervalo bien definido en combinación con otras propiedades bien definidas relativas a la estructura del polímero de propileno.

- 30 El polímero de propileno de la presente invención tiene hasta e incluye el 1,0 % en peso, con respecto al peso total del polímero de propileno, de al menos un comonomero, preferentemente de un único comonomero, es decir, el polímero de propileno de la presente invención tiene un contenido de comonomero en el intervalo del 0 % en peso al 1,0 % en peso, con respecto al peso total del polímero de propileno. Preferentemente, dicho al menos un comonomero se selecciona del grupo de alfa-olefinas que tienen de 1 a 10 átomos de carbono. Más preferentemente, se selecciona del grupo que consiste en etileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Incluso más preferentemente, se selecciona entre etileno y 1-buteno. Lo más preferentemente, es etileno.

El polímero de propileno de la presente invención tiene un índice de fluidez (MFI) en el intervalo de 3,0 dg/min a 8,0 dg/min.

- 35 Además, el polímero de propileno de la presente invención se caracteriza por un contenido de solubles en xileno en el intervalo del 1,0 % en peso al 3,5 % en peso, con respecto al peso total del polímero de propileno. El contenido de solubles en xileno se determina disolviendo el polímero de propileno en xileno a reflujo, enfriando la solución a 25 °C, filtrando la solución, y posteriormente evaporando el disolvente. El residuo, que es la porción soluble en xileno del polímero de propileno, a continuación se seca y se pesa.

- 40 El polímero de propileno de la presente invención se caracteriza adicionalmente por una alta isotacticidad, para la cual se mide el contenido de pentadas mmmm. El contenido de pentadas mmmm se encuentra en el intervalo del 97,0 % al 99,0 %, preferentemente en el intervalo del 97,1 % al 98,5 %, más preferentemente en el intervalo del 97,2 % al 98,3 %. El contenido de pentadas mmmm se determina sobre la fracción de insolubles en heptano de la fracción de insolubles en xileno mediante análisis por RMN de acuerdo con el procedimiento descrito por en G.J. Ray y col. en Macromolecules, vol. 10, n.º 4, 1977, p. 773-778.

- 45 Por otra parte, el polímero de propileno de la presente invención se caracteriza por un índice de polidispersidad (PI) de al menos 3,0, preferentemente de al menos 3,5 y lo más preferentemente de al menos 4,0. El presente polímero de propileno se caracteriza por un índice de polidispersidad (PI) como máximo de 5,0, preferentemente como máximo de 4,8, y lo más preferentemente como máximo de 4,6. El índice de polidispersidad (PI) ha sido descrito por Zeichner y Patel en las Actas del 2º Congreso mundial de ingeniería química, Montreal, Canadá, 6, 373 (1981). El índice de polidispersidad (PI) se define como

$$PI = 10^5 Pa \cdot G_c^{-1} \quad \text{(ec. 1)}$$

con G_c , que se expresa en Pa, que es el módulo en la intersección del módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdida G'' , es decir, G_c es el módulo cuando $G' = G''$. En la bibliografía, esta intersección con frecuencia se denomina "punto de transición". El módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdida G'' se pueden obtener para una muestra de polímero fundido a partir de la medición de la reología dinámica.

- 5 El polímero de propileno de la presente invención también se caracteriza por una capacitancia de recuperación en el intervalo de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ a $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$. La capacitancia de recuperación se determina usando un reómetro de tensión rotativo de placas paralelas. La capacitancia de recuperación se define como la deformación recuperable dividida por la tensión aplicada durante el ensayo. La capacitancia de recuperación por tanto proporciona una indicación de las propiedades puramente elásticas del polímero.

10 PRIMERA REALIZACIÓN PREFERIDA

En una primera realización preferida, la presente invención se refiere a un polímero de propileno con hasta, y que incluye, el 0,05 % en peso, con respecto al peso total del polímero de propileno, de al menos un comonomero. Dicho polímero de propileno se puede denominar "homopolímero de propileno". Dicho comonomero se selecciona como se ha descrito anteriormente en esta solicitud.

- 15 Dicho homopolímero de propileno de la primera realización preferida preferentemente se caracteriza por un índice de fluidez (MFI) en el intervalo de 4,0 dg/min a 8,0 dg/min, más preferentemente en el intervalo de 4,5 dg/min a 7,5 dg/min, y lo más preferentemente en el intervalo de 5,0 dg/min a 7,0 dg/min.

Dicho homopolímero de propileno de la primera realización preferida preferentemente se caracteriza por un contenido de solubles en xileno en el intervalo del 1,5 % en peso al 3,5 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 2,0 % en peso al 3,0 % en peso y lo más preferentemente en el intervalo del 2,3 % en peso al 2,8 % en peso, con respecto al peso total de dicho homopolímero de propileno. El contenido de solubles en xileno se determina como se ha descrito anteriormente en la presente solicitud.

- 20 Dicho homopolímero de propileno de la primera realización preferida preferentemente se caracteriza por una capacitancia de recuperación en el intervalo de $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ a $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$, más preferentemente en el intervalo de $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ a $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$, y lo más preferentemente en el intervalo de $4,6 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ a $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$. La capacitancia de recuperación se determina como se describe en los procedimientos de ensayo.

25 SEGUNDA REALIZACIÓN PREFERIDA

- En una segunda realización preferida, la presente invención se refiere a un copolímero de propileno con entre más del 0,05 % en peso, por ejemplo del 0,051 % en peso, al 1,0 % en peso, más preferentemente del 0,1 % en peso al 0,8 % en peso, y lo más preferentemente del 0,2 % en peso al 0,5 % en peso, con respecto al peso total del polímero de propileno, de al menos un comonomero. Dicho polímero de propileno se puede denominar "copolímero de propileno aleatorio". Dicho comonomero se selecciona como se ha descrito anteriormente en esta solicitud.

Dicho copolímero de propileno aleatorio de la segunda realización preferida preferentemente se caracteriza por un índice de fluidez (MFI) en el intervalo de 3,0 dg/min a 6,0 dg/min, y lo más preferentemente en el intervalo de 3,5 dg/min a 5,0 dg/min.

- Dicho copolímero de propileno aleatorio de la segunda realización preferida preferentemente se caracteriza por un contenido de solubles en xileno en el intervalo del 1,5 % en peso al 3,0 % en peso, y lo más preferentemente en el intervalo del 1,5 % en peso al 2,5 % en peso, con respecto al peso total del copolímero de propileno aleatorio. El contenido de solubles en xileno se determina como se ha descrito anteriormente en la presente solicitud.

- 40 Dicho copolímero de propileno aleatorio de la segunda realización preferida preferentemente se caracteriza por una capacitancia de recuperación en el intervalo de $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ a $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$, y lo más preferentemente en el intervalo de $3,1 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ a $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$. La capacitancia de recuperación se determina como se describe en los procedimientos de ensayo.

El polímero de propileno de la presente invención puede contener aditivos tales como, a modo de ejemplo, antioxidantes, fotoestabilizantes, captadores de ácidos, retardantes de la llama, lubricantes, aditivos antiestáticos, agentes de nucleación/clarificantes, colorantes. Una descripción general de dichos aditivos se puede encontrar en *Plastics Additives Handbook*, ed. H. Zweifel, 5ª edición, 2001, Hanser Publishers.

- Los antioxidantes usados en el polímero de propileno de la presente invención preferentemente tienen propiedades de desvanecimiento contra gases, es decir, no presentan, o solo presentan un grado mínimo de descoloración durante el procesamiento en estado fundido del polímero de propileno. Así, los antioxidantes preferidos se seleccionan del grupo que consiste en fosfitos, fenoles impedidos, estabilizantes de amina impedida e hidroxilaminas. Un ejemplo para una adición de aditivo antioxidante adecuado es una mezcla de Irgaflex 168 e Irganox 3114. Como alternativa, también son adecuadas adiciones de aditivos antioxidantes sin fenol, tales como por ejemplo los que se basan en estabilizantes de amina impedida, fosfitos, hidroxilaminas o cualquiera de sus combinaciones. En general, los antioxidantes se añaden al homopolímero de propileno en una cantidad entre 100

ppm y 2000 ppm con la cantidad exacta que depende de la naturaleza del antioxidante, las condiciones de procesamiento y otros factores.

El polímero de propileno como se define en la presente solicitud se produce en presencia de un catalizador de polimerización de Ziegler-Natta, un alquilaluminio, hidrógeno y un donador externo opcional.

- 5 Un catalizador de Ziegler-Natta comprende un compuesto de titanio, que tiene al menos un enlace titanio-halógeno, y un donador interno, ambos sobre un soporte de haluro de magnesio en forma activa.

10 El donador interno usado en la presente invención es un ftalato, un diéter o una mezcla de estos. Como alternativa, el donador interno también puede ser una mezcla de un ftalato, un diéter o una mezcla de estos dos con uno o más donadores internos adecuados adicionales, siempre que el comportamiento de polimerización de un catalizador de Ziegler-Natta con dicha mezcla de donadores internos sea comparable con el de un catalizador de Ziegler-Natta con un ftalato, un diéter o una mezcla de ftalato y diéter.

15 Como alternativa a un catalizador de Ziegler-Natta que comprende una mezcla de donadores internos como se ha descrito anteriormente también es posible emplear una mezcla de un catalizador de ftalato y un catalizador de diéter y uno o más catalizadores de Ziegler-Natta que comprenden un donador interno distinto de un ftalato y un diéter, siempre que dicha mezcla muestre un comportamiento de polimerización que sea comparable con el de un catalizador puro de ftalato o de diéter o una mezcla de estos.

El donador interno preferido comprende al menos el 80 % en peso de un diéter, preferentemente al menos el 90 % en peso, más preferentemente al menos el 95 % en peso, incluso más preferentemente al menos el 99 % en peso, y lo más preferentemente el donador interno esencialmente consiste en un diéter.

- 20 Los ftalatos adecuados se seleccionan entre ftalatos de alquilo, cicloalquilo y arilo, tales como por ejemplo, ftalato de dietilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de dioctilo, ftalato de difenilo y ftalato de bencilbutilo.

Como donadores internos son adecuados en particular los 1,3-diéteres de fórmula



25 en la que R^1 y R^2 son iguales o diferentes y son radicales alquilo C_1-C_{18} , cicloalquilo C_3-C_{18} o arilo C_7-C_{18} ; R^3 y R^4 son iguales o diferentes y son radicales alquilo C_1-C_4 ; o son los 1,3-diéteres en los que el átomo de carbono en posición 2 pertenece a una estructura cíclica o policíclica compuesta de 5, 6 o 7 átomos de carbono y que contiene dos o tres insaturaciones. Los éteres de este tipo se desvelan en las solicitudes de patente europea publicadas EP-A-0 361 493 y EP-A-0 728 769. Ejemplos representativos de dichos diéteres son 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano; 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano; 2-isopropil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano; 2-isopropil-2-isoamil-1,3-dimetoxipropano; 9,9-bis(metoximetil)fluoreno.

30 Los catalizadores de Ziegler-Natta que comprenden un ftalato o un diéter como donador interno son muy conocidos en la técnica y se pueden obtener, por ejemplo, mediante la reacción de un haluro de magnesio anhidro con un alcohol, seguido por titanación con un haluro de titanio y reacción con un compuesto de diéter como donador interno. Dicho catalizador comprende entre el 2-6 % en peso aproximadamente de titanio, el 10-20 % en peso aproximadamente de magnesio y el 5-30 % en peso aproximadamente de donador interno, con el cloro y el disolvente que forman el resto.

35 Los catalizadores de Ziegler-Natta que comprenden un ftalato o un diéter como donador interno se encuentran disponibles en el mercado, por ejemplo, en Basell con el nombre comercial Avant ZN.

40 En el procedimiento de polimerización de la presente invención, el donador de electrones externo (DE) es opcional. No obstante, se prefiere realizar la polimerización en presencia de un donador de electrones externo (DE). Los donadores de electrones externos (DE) adecuados incluyen ciertos silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y mezclas de estos. Se prefiere el uso de un 1,3-diéter como se ha descrito anteriormente o de un silano. Lo más preferido es el uso de silanos de la fórmula general



45 en la que R^a , R^b y R^c indican un radical hidrocarbonado, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y en la que p y q son números que oscilan entre 0 y 3, con su suma $p + q$ que es igual o inferior a 3. R^a , R^b y R^c se pueden seleccionar independientemente entre sí y pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos específicos de dichos silanos son (ter-butil) $_2Si(OCH_3)_2$, (ciclohexil)(metil) $Si(OCH_3)_2$ (denominado "donador C"), (fenil) $_2Si(OCH_3)_2$ y (ciclopentil) $_2Si(OCH_3)_2$ (denominado "donador D"). Los silanos preferidos son (ciclohexil)(metil) $Si(OCH_3)_2$ (denominado "donador C") y (ciclopentil) $_2Si(OCH_3)_2$ (denominado "donador D").

El compuesto de organoaluminio usado en el procedimiento de la presente invención es trietilaluminio (TEAL). De forma ventajosa, el trietilaluminio tiene un contenido de hidruro, expresado como AlH_3 , inferior al 1,0 % en peso con respecto al trietilaluminio. Más preferentemente, el contenido de hidruro es inferior al 0,5 % en peso, y lo más preferentemente el contenido de hidruro es inferior al 0,1 % en peso. No se apartaría del alcance de la invención si

el compuesto de organoaluminio contuviese menores cantidades de otros compuestos de la familia del trietilaluminio, tales como triisobutil aluminio, tri-n-butil aluminio, y compuestos de alquilaluminio lineales o cíclicos que contienen dos o más átomos de Al, siempre que muestren un comportamiento de polimerización comparable al del TEAL.

- 5 En el procedimiento de la presente invención la relación molar de Al/Ti no está particularmente especificada. No obstante, se prefiere que la relación molar de Al/Ti sea como máximo de 100.

Si hay presente un donador externo, se prefiere que la relación molar Al/DE, con DE que indica un donador de electrones externo, sea como máximo de 120, más preferentemente se encuentre en el intervalo de 5 a 120, y lo más preferentemente en el intervalo de 10 a 80.

- 10 Antes de introducirse en el reactor de polimerización, el sistema catalítico preferentemente se somete a una etapa de premezcla y/o prepolimerización. En la etapa de premezcla, el trietilaluminio (TEAL) y el donador de electrones externo (DE) –si se encuentra presente, que se han puesto en contacto previamente, se mezclan con el catalizador de Ziegler-Natta a una temperatura en el intervalo de 0 °C a 30 °C, preferentemente en el intervalo de 5 °C a 20 °C, durante hasta 15 minutos. La mezcla de TEAL, donador de electrones externo (si está presente) y catalizador de Ziegler-Natta se prepolimeriza con propileno a una temperatura en el intervalo de 10 °C a 100 °C, preferentemente en el intervalo de 10 °C a 30 °C, durante 1 a 30 minutos, preferentemente durante 2 a 20 minutos.

- 20 Para la presente invención, el polímero de propileno preferentemente se produce mediante polimerización en propileno líquido a temperaturas en el intervalo de 20 °C a 100 °C. Preferentemente, las temperaturas se encuentran en el intervalo de 60 °C a 80 °C. La presión puede ser presión atmosférica o superior. Preferentemente, la presión se encuentra entre 2,5 y 5 MPa.

- 25 Se usa hidrógeno para controlar la longitud de la cadena de los polímeros de propileno. Para la producción de un polímero de propileno con un mayor MFI, es decir, con pesos moleculares promedio inferiores y cadenas poliméricas más cortas, hay que incrementar la concentración de hidrógeno en el medio de polimerización. Por el contrario, la concentración de hidrógeno en el medio de polimerización se debe reducir para producir un polímero de propileno con un MFI inferior, es decir, con pesos moleculares promedio superiores y cadenas poliméricas más largas.

El procedimiento de producción para el polímero de propileno de la presente invención comprende la etapa de

- (a) polimerización de propileno o polimerización de propileno y al menos un comonomero en presencia de un catalizador de polimerización de Ziegler-Natta, un alquilaluminio e hidrógeno en un reactor de polimerización,

- 30 en el que el procedimiento se controla para producir el polímero de propileno como se ha definido previamente en la presente solicitud. Preferentemente, la etapa (a) se realiza en presencia de un catalizador de polimerización de Ziegler-Natta, un alquilaluminio, hidrógeno y un donador de electrones externo.

- 35 Las condiciones de polimerización, caudales de los reactivos, etc., se ajustan de tal forma que den lugar a la producción del polímero de propileno con las propiedades mencionadas anteriormente. Esto se encuentra dentro de las competencias del experto en la materia, por lo que no se proporcionan detalles adicionales. Después de la polimerización, el polímero de propileno se recupera en forma de polvo. A continuación dicho polvo se puede aglomerar o granular.

- 40 El polímero de propileno de la presente invención se usa para producir fibras e hilos. En particular, se usa para producir fibras discontinuas e hilos de alta tenacidad. Éstas, a su vez, se pueden usar en la fabricación de no entretejidos. Los procedimientos usados en la producción de las fibras e hilos, así como de los no entretejidos, se describen, por ejemplo, en Polypropylene Handbook, ed. Nello Pasquini, 2ª edición, Hanser, 2005, págs. 397-403.

- 45 El polímero de propileno se funde en una extrusora, opcionalmente se pasa a través de una bomba para masas fundidas para garantizar un caudal de alimentación constante, y a continuación se extruye a través de una serie de capilares finos de una hilera, obteniendo así fibras fundidas. Posteriormente estas se solidifican. Preferentemente, las fibras solidificadas se vuelven a calentar a una temperatura de 130 °C o inferior, se extraen a una relación de estiramiento de al menos 2,5, y a continuación se recuecen. En un modo preferido, las fibras recocidas se cortan a una longitud en el intervalo de 1,5 mm a 200 mm, preferentemente en el intervalo de 10 mm a 100 mm. Dichas "fibras cortadas" en general se denominan "fibras discontinuas".

- 50 Las fibras discontinuas en general se producen mediante el procedimiento de bobinado tradicional o el procedimiento de bobinado compacto. En el procedimiento de bobinado tradicional se producen fibras discontinuas en dos etapas. La primera etapa incluye la producción de fibras, la aplicación de un acabado de bobinado para proporcionar ciertas propiedades deseadas a las fibras, y el devanado del manojo o la estopa de fibras sin estirar. La segunda etapa incluye el estirado de las fibras, la aplicación opcional de un segundo acabado de bobinado, el encrespado o texturización opcionales y el corte en fibras discontinuas. El procedimiento de bobinado compacto, también denominado bobinado corto, es un procedimiento en una sola etapa, en el que la extrusión, estiramiento, y encrespado o texturización opcionales de la fibra se realiza en una sola etapa.

Las fibras discontinuas producidas de acuerdo con la presente invención posteriormente se pueden usar para producir no entretrejidos. Preferentemente, la producción de no entretrejidos comprende la etapa de cardadura, formando así una red, que a continuación se pasa a través de una etapa de unión. La unión de la red se puede conseguir mediante termounión, hidroentrelazamiento, punzonado o enlace químico. Para geotextiles y no entretrejidos para aplicaciones automotrices se prefiere el punzonado.

Los no entretrejidos de la presente invención preferentemente son geotextiles y no entretrejidos para aplicaciones automotrices.

Las fibras e hilos producidos de acuerdo con la presente invención se caracterizan por una tenacidad mejorada con respecto a las fibras e hilos de la técnica anterior. También se caracterizan por unas propiedades de elongación mejoradas. En particular, las fibras e hilos de la presente invención se caracterizan por una tenacidad mejorada en combinación con unas propiedades de elongación mejoradas. Las fibras e hilos de la presente invención se caracterizan por una tenacidad máxima de 45 cN/tex o superior y una elongación hasta rotura del 55 % o superior, o incluso del 65 % o superior, para que sean muy adecuadas para fibras de alta tenacidad y no entretrejidos.

Las propiedades mejoradas de las fibras e hilos se pueden traducir en propiedades igualmente mejoradas de los no entretrejidos producidos con las fibras e hilos de la presente invención. Así, los no entretrejidos de acuerdo con la presente invención se caracterizan por una tenacidad mejorada. También se caracterizan por unas propiedades de elongación mejoradas. En particular, se caracterizan por la combinación de tenacidad mejorada y propiedades de elongación mejoradas.

Los presentes inventores de forma sorprendente han comprobado que la procesabilidad del polímero de propileno de acuerdo con la presente invención se encuentra al mismo nivel que el polímero de propileno de la técnica anterior en lo que respecta a la capacidad de bobinado pero es mejor en lo que respecta al estirado, es decir, con el polímero de propileno de la presente invención se puede conseguir una mayor tenacidad a una relación de estiramiento inferior.

Se pueden formar materiales compuestos a partir de dos o más no entretrejidos, de los cuales al menos uno está fabricado de acuerdo con la presente invención. Dichos materiales compuestos pueden comprender, por ejemplo, no entretrejidos adicionales, tales como no entretrejidos unidos por hiladura (S) o no entretrejidos soplados en estado fundido (M) o no entretrejidos de fibras discontinuas diferentes de los de la presente invención.

Se puede combinar un primer no entretrejido o material compuesto, dicho primer no entretrejido o material compuesto que es de acuerdo con la presente invención, y una película para formar un laminado. La película preferentemente es una película de poliolefina. El laminado se forma poniendo en contacto el primer no entretrejido o material compuesto y la película y laminándolos, por ejemplo, al pasarlos a través de un par de rodillos de laminación. Los laminados además pueden incluir un segundo no entretrejido o material compuesto, que puede ser, aunque no necesariamente, de según la presente invención, sobre la cara de la película opuesta a la del primer no entretrejido o material compuesto. En una realización preferida, la película del laminado es una película de poliolefina transpirable, produciendo así un laminado con propiedades transpirables.

El polímero de propileno de la presente invención también puede ser parte de una composición que se usa para producir fibras y no entretrejidos como se ha descrito anteriormente. Se prefiere que el polímero de propileno de la presente invención comprenda al menos el 50 % en peso, preferentemente al menos el 75 % en peso y lo más preferentemente al menos el 90 % en peso de dicha composición. Preferentemente, los otros componentes de la composición son otras poliolefinas, tales como por ejemplo homopolímeros de propileno, que pueden o pueden no ser de acuerdo con la presente invención, copolímeros de propileno aleatorios, que pueden o pueden no ser de acuerdo con la presente invención, polietileno y similares.

Procedimientos de ensayo

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

Los solubles en xileno (XS) se determinaron de la forma siguiente: se pesaron entre 4,5 y 5,5 g de polímero de propileno en un matraz y se añadieron 300 ml de xileno. El xileno se calentó con agitación a reflujo durante 45 minutos. Se prosiguió con la agitación durante 15 minutos exactos sin calentamiento. A continuación, el matraz se puso en un baño con un termostato ajustado a 25 °C +/- 1 °C durante 1 hora. La solución se filtró a través de un papel de filtro Whatman del n.º 4 y se recogieron exactamente 100 ml de disolvente. A continuación el disolvente se evaporó y el residuo se secó y se pesó. A continuación se calculó el porcentaje de solubles en xileno ("XS") de acuerdo con

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

con todos los pesos en las mismas unidades.

5 Los insolubles en heptano se aislaron de la forma siguiente: la fracción de insolubles en xileno (ver más arriba) se secó al aire durante un mínimo de 3 días y se molió manualmente en trozos pequeños, de los cuales se pesaron 2 g aproximadamente en el cartucho de estiramiento de un extractor Soxhlet y se extrajeron con heptano a reflujo durante 15 horas. La fracción de insolubles en heptano se recuperó del cartucho, y se secó al aire durante un mínimo de 4 días.

El índice polimérico (PI) se proporciona como $PI = 10^5 Pa \cdot G_c^{-1}$. G_c es el módulo de transición en Pa determinado a 230 °C usando un reómetro dinámico en barrido de frecuencias con una deformación del 20 % sobre un ARES de Tainstrument, división de WATERS.

10 La isotacticidad (% de mmmm) se determina mediante análisis de RMN de acuerdo con el procedimiento descrito por G.J. Ray y col. en *Macromolecules*, vol. 10, n.º 4, 1977, p. 773-778. Se realizó sobre el producto seco resultante del estiramiento mediante heptano en ebullición de la fracción de PP de insolubles en xileno.

15 La capacitancia de recuperación se determina a una temperatura de 210 °C usando un reómetro de tensión rotativo de placas paralelas. La muestra se encuentra contenida entre dos discos paralelos coaxiales en un horno lleno de nitrógeno. El ensayo consiste en el control de la respuesta de deformación cuando se suprime la tensión después de un ensayo de fluencia. Para el ensayo de fluencia se aplica una tensión de 600 Pa. A continuación, la capacitancia de recuperación es la deformación recuperable dividida por la tensión aplicada durante el ensayo de fluencia.

La tenacidad y elongación de las fibras se midió a 23 °C sobre un Textechno Statimat ME de acuerdo con la norma ISO 5079:1995 con una velocidad de ensayo de 250 mm/min.

20 La resistencia a la tracción y la elongación de los no entretejidos se midió a 23 °C de acuerdo con la norma ISO 9073-3:1989 a 23 °C.

Ejemplos

Las ventajas del polímero de propileno de la presente invención sobre los de la técnica anterior se ilustran mediante los siguientes ejemplos.

POLÍMEROS DE PROPILENO

25 Los polímeros de propileno del Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 se produjeron usando un catalizador de polimerización de Ziegler-Natta con un diéter como donador de electrones interno. El polímero de propileno del Ejemplo comparativo 1 se produjo usando un catalizador de polimerización de Ziegler-Natta con un ftalato como donador de electrones interno. Para los Ejemplos 1 y 2 así como para el Ejemplo comparativo 1 se usó el mismo silano como donador externo (DE); como cocatalizador se usó trietilaluminio. Para obtener el índice de fluidez deseado para el polímero de propileno se usó hidrógeno para controlar el peso molecular. En la Tabla 1 se indican condiciones de polimerización y propiedades del polímero adicionales.

30

Tabla 1

	Unidad	Ej. 1	Ej. 2	Ej. Comp. 1
activación del catalizador				
Al/ED	g/g	13	13	65
Polimerización				
Temperatura	°C	72	72	71
Propiedades de los polímeros				
IMF	dg/min	3,9	3,9	7,2
Contenido de C ₂	% en peso	0	0,4	0
Solubles en xileno	% en peso	2,5	2,0	4,9
Isotacticidad	% de mmmm	97,5	97,9	96,9
PI		4,0	3,8	4,6
M _w /M _n		6,6	6,3	7,4
Capacitancia de recuperación	10 ⁻⁴ Pa ⁻¹	3,4	3,2	5,4

BOBINADO DE LAS FIBRAS

35 Los polímeros de propileno de los Ejemplos 1 y 2 así como del Ejemplo comparativo 1 se bobinaron en fibras en una línea piloto de bobinado de fibras Busschaert equipada con dos troqueles circulares de 112 orificios cada uno de un diámetro de 0,3 mm y una relación L/D de 3,2. La temperatura de fusión se mantuvo a 280 °C. Los filamentos se

5 extrajeron sobre dos poleas guía con la temperatura de la primera que se encuentra a 80 °C y la temperatura de la segunda que se encuentra a 90 °C. La relación de estiramiento estaba entre 3 y 5. El título objetivo de las fibras se encontraba en el intervalo de 5 a 7 dtex por filamento. Esto se consiguió manteniendo la velocidad de la devanadora después de la etapa de estiramiento a una velocidad constante de 1200 m/min y adaptando la velocidad de captación, es decir, la velocidad a la cual se recogen directamente las fibras después del bobinado en estado fundido. Las relaciones de estiramiento y propiedades respectivas de las fibras se indican en la tabla 3.

Tabla 3

	Unidad	Ej. 1	Ej. 2	Ej. Comp. 1
Relación de estiramiento máx.	dtex	3,2	3,2	4,6
Tenacidad en el máximo	cN/tex	52	51	46
Elongación hasta rotura	%	70	71	78

10 Los Ejemplos 1 y 2 demuestran las ventajas de los polímeros de propileno de la presente invención al permitir obtener una mayor tenacidad con una menor relación de estiramiento, demostrando así que tienen una mejor procesabilidad además de propiedades mecánicas mejoradas cuando se comparan con el polímero de propileno del Ejemplo comparativo 1.

En conclusión, se ha comprobado que los polímeros de propileno de la presente invención permiten la producción de fibras con la combinación de propiedades deseadas de tenacidad y elongación.

15

REIVINDICACIONES

1. Polímero de propileno con hasta el 1,0 % en peso inclusive, con respecto al peso total del polímero de propileno, de al menos un comonomero, dicho polímero de propileno que se **caracteriza por**
- un índice de fluidez en el intervalo de 3,0 a 8,0 dg/min, determinado de acuerdo con la norma ISO 1133, condición L, 230 °C, 2,16 kg.
 - un contenido de solubles en xileno en el intervalo del 1,0 % en peso al 3,5 % en peso con respecto al peso total del polímero de propileno
 - un índice de polidispersidad de al menos 3,0 y como máximo de 5,0,
 - un contenido de pentadas mmmm en el intervalo del 97,0 % al 99,0 %, determinado sobre la fracción de heptano insoluble de la fracción de insolubles en xileno, y
 - una capacitancia de recuperación en el intervalo $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ a $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$.
2. Polímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 1 con hasta el 0,05 % en peso inclusive, con respecto al peso total del polímero de propileno, de al menos un comonomero seleccionado del grupo de alfa-olefinas que tienen entre 1 y 10 átomos de carbono.
3. Polímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el índice de fluidez se encuentra en el intervalo de 4,0 dg/min a 8,0 dg/min, determinado de acuerdo con la norma ISO 1133, condición L, a 230 °C y 2,16 kg.
4. Polímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 2 o reivindicación 3, en el que el contenido de solubles en xileno se encuentra en el intervalo del 1,5 % en peso al 3,5 % en peso, con respecto al peso total del polímero de propileno.
5. Polímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que la capacitancia de recuperación se encuentra en el intervalo de $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ a $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$.
6. Polímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 1 con entre más del 0,05 % en peso al 1,0 % en peso, con respecto al peso total del polímero de propileno, de al menos un comonomero seleccionado del grupo de alfa-olefinas que tienen entre 1 y 10 átomos de carbono.
7. Polímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el índice de fluidez se encuentra en el intervalo de 3,0 dg/min a 6,0 dg/min, determinado de acuerdo con la norma ISO 1133, condición L, a 230 °C y 2,16 kg.
8. Polímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 6 o reivindicación 7, en el que el contenido de solubles en xileno se encuentra en el intervalo del 1,5 % en peso al 3,0 % en peso, con respecto al peso total del polímero de propileno.
9. Polímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que la capacitancia de recuperación se encuentra en el intervalo de $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ a $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$.
10. Fibras e hilos que comprenden el copolímero de propileno de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. No tejidos que comprenden las fibras de la reivindicación 10.
12. Procedimiento para la producción del polímero de propileno de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 que comprende la etapa de
- (a) polimerización de propileno o polimerización de propileno y al menos un comonomero en presencia de un catalizador de polimerización de Ziegler-Natta, un alquilaluminio e hidrógeno, dicho catalizador de polimerización de Ziegler-Natta que comprende un compuesto de titanio, que tiene al menos un enlace titanio-halógeno, y un donador interno, ambos sobre un soporte de haluro de magnesio en forma activa,
- en el que el procedimiento se controla para producir el polímero de propileno con las propiedades que se han proporcionado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el catalizador de polimerización de Ziegler-Natta tiene un donador de electrones interno que comprende al menos el 80 % en peso de un diéter.
14. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13, que además comprende las etapas de
- (b) fusión del copolímero de propileno obtenido en la etapa (a) en una extrusora,
 - (c) extrusión del copolímero de propileno fundido de la etapa (b) en una serie de capilares finos de una hilera, obteniendo así fibras fundidas, y
 - (d) posteriormente la solidificación de las fibras de la etapa (c).

15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, que además comprende las etapas de

- (e) recalentamiento de las fibras solidificadas de la etapa (d) a una temperatura de 130 °C o inferior,
- (f) estiramiento de dichas fibras recalentadas de la etapa (e) con una relación de estiramiento de al menos 2,5, y
- (g) recocido de dichas fibras estiradas obtenidas en la etapa (f).