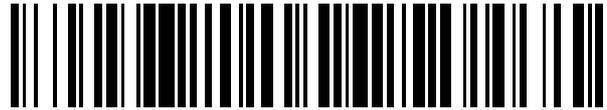


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 474**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

C08F 110/06 (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 13732470 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2015 EP 2867295**

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

30 Prioridad:

27.06.2012 EP 12173751

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

12.02.2016

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY SA
(100.0%)**

**Zone Industrielle C
7181 Seneffe (Feluy), BE**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 559 474 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

Homopolímero de propileno para fibras y no tejidos de alta tenacidad

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a homopolímeros 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 e hilos y no tejidos de alta tenacidad. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de dichos homopolímeros 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 tejidas, tales como para las industrias de construcción y agrícola, artículos sanitarios y médicos, alfombras, textiles. En los últimos años las fibras y tejidos de alta tenacidad para su uso, por ejemplo, en agricultura y en la industria del automóvil son algunas de las aplicaciones que ha 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 los procedimientos de procesamiento usados en la producción de dichas fibras y no tejidos, los requerimientos para el polipropileno pueden diferir enormemente, tal como por ejemplo el índice de fluidez. Los polipropilenos usados para fibras y no tejidos en general tienen un índice de fluidez en el intervalo de 3 dg/min para fibras muy fuertes de alta tenacidad hasta varios miles de dg/min para no tejidos 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.

25 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 y no tejidos de alta tenacidad.

30 Los productores de fibras y no tejidos de alta tenacidad por tanto están interesados en nuevos polímeros de propileno que permitan un incremento en la tenacidad sin la pérdida correspondiente en las propiedades de elongación.

Por tanto es un objeto de la presente invención proporcionar polímeros de propileno que permitan la producción de fibras con mayores tenacidades, o con buenas propiedades de elongación, o preferentemente con ambas.

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 tejidos.

Breve descripción de la invención

35 Ahora hemos descubierto que se puede cumplir al menos uno de los objetivos anteriores al proporcionar un homopolímero de propileno que comprende al menos dos fracciones de homopolímero de propileno de diferente índice de fluidez, en el que la relación del índice de fluidez de la fracción con el índice de fluidez más elevado y el índice de fluidez de la fracción con el índice de fluidez más bajo se encuentra en el intervalo de 3 a 400, dicho homopolímero de propileno que se caracteriza por

- un índice de fluidez en el intervalo de 3,0 a 8,0 dg/min (medido de acuerdo con la norma ISO 1133, condición L, 230 °C, 2,16 kg),
- un contenido de solubles en xileno en el intervalo del 1,5 % en peso al 3,5 % en peso,
- 45 – una tactividad en el intervalo de 97,0 % al 99,0 % de pentadas mmmm (determinada sobre la fracción de heptano insoluble de la fracción de insolubles en xileno), y
- una capacitancia de recuperación en el intervalo $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ a $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$.

La presente invención también proporciona un procedimiento para la producción de homopolímeros de propileno como se define en la presente invención, dicho procedimiento que comprende la etapa de

- 50 (a) polimerización de propileno en presencia de un catalizador de polimerización de Ziegler-Natta, un alquil aluminio, hidrógeno, y un donador externo opcional, en el que el homopolímero de propileno comprende al menos dos fracciones de homopolímero de propileno de índices de fluidez diferentes (medido de acuerdo con la norma ISO 1133, condición L, 230 °C, 2,16 kg), en el que la relación del índice de fluidez de la fracción con el índice de fluidez más elevado y el índice de fluidez de la

fracción con el índice de fluidez más bajo se encuentra en el intervalo de 3 a 400.

Además, la presente invención proporciona fibras, hilos y no tejidos fabricados con dichos homopolímeros de propileno, así como un procedimiento para su producción.

Descripción detallada de la invención

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

Para los fines de la presente invención, los términos "polipropileno" y "polímero de propileno" se usan indistintamente.

10 Ahora hemos descubierto que se puede conseguir al menos uno de los objetivos mencionados anteriormente al suministrar homopolímeros de propileno que tienen un índice de fluidez (MFI) en un intervalo perfectamente especificado y una distribución de pesos moleculares amplia en combinación con otras propiedades perfectamente definidas relativas a la estructura de los polímeros de propileno.

15 Los homopolímeros de propileno de la presente invención tienen un índice de fluidez (MFI) de al menos 3,0 dg/min, preferentemente de al menos 3,5 dg/min, más preferentemente de al menos 4,0 dg/min, incluso más preferentemente de al menos 4,5 dg/min, incluso más preferentemente de al menos 5,0 dg/min, y lo más preferentemente de al menos 5,5 dg/min. Los homopolímeros de propileno de la presente invención tienen un índice de fluidez (MFI) como máximo de 8,0 dg/min, preferentemente como máximo de 7,5 dg/min, más preferentemente como máximo de 7,0 dg/min, y lo más preferentemente como máximo de 6,5 dg/min. El índice de fluidez se determina como se indica en los procedimientos de ensayo.

20 Además, los homopolímeros de propileno de la presente invención se caracteriza por un contenido de solubles en xileno en el intervalo del 1,5 % en peso al 3,5 % en peso, 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. El contenido de solubles en xileno se determina disolviendo el polipropileno 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 polipropileno, a continuación se seca y se pesa.

25 Los homopolímeros de propileno de la presente invención además se caracterizan 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 97,2 % 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 G.J. Ray y col. en *Macromolecules*, vol. 10, n.º 4, 1977, p. 773-778.

30 Los homopolímeros de propileno de la presente invención también se caracterizan por una capacitancia de recuperación en el intervalo de $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ a $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$, preferentemente en el intervalo de $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ a $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$, y 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 usando un reómetro de tensión rotativo de placas paralelas. Ésta se define como la deformación recuperable dividida por la tensión aplicada durante el ensayo y proporciona una indicación de las propiedades puramente elásticas del polímero.

35 Los homopolímeros de propileno de la presente invención comprenden al menos dos fracciones de homopolímero de propileno de diferentes índices de fluidez (medidos de acuerdo con la norma ISO 1133, condición L, 230 °C, 2,16 kg), en los que la relación del índice de fluidez de la fracción con el índice de fluidez más elevado y el índice de fluidez de la fracción con el índice de fluidez más bajo se encuentra en el intervalo de 3 a 400, preferentemente en el intervalo de 5 a 200, más preferentemente en el intervalo de 10 a 50 y lo más preferentemente en el intervalo de 15 a 30. Para los fines de la presente invención el término "fracción de homopolímero de propileno" se usa para identificar un homopolímero de propileno que se produce en una relación promedio única de hidrógeno a propileno en un reactor de polimerización individual usando un catalizador de polimerización de Ziegler-Natta como se define en la presente solicitud.

40 Preferentemente, los homopolímeros de propileno de la presente invención comprenden al menos dos fracciones de homopolímero de propileno, que, cuando se toman juntas, comprenden al menos el 90,0 % en peso del homopolímero de propileno. Más preferentemente, comprenden al menos el 95,0 % en peso o el 97,0 % en peso o el 99,0 % en peso, incluso más preferentemente al menos el 99,5 % en peso e incluso más preferentemente al menos el 99,8 % en peso del homopolímero de propileno. Lo más preferentemente, el homopolímero de propileno consta de las dos fracciones de homopolímero de propileno.

45 Preferentemente, los homopolímeros de propileno de la presente invención comprenden dos fracciones de homopolímero de propileno de diferentes índices de fluidez (medidos de acuerdo con la norma ISO 1133, condición L, 230 °C, 2,16 kg), en el que la fracción del homopolímero de propileno con el índice de fluidez más bajo tiene un índice de fluidez en el intervalo de 1,0 dg/min a 2,5 dg/min, preferentemente en el intervalo de 1,5 dg/min a 2,0 dg/min, y lo más preferentemente en el intervalo de 1,6 dg/min a 1,9 dg/min.

Preferentemente, los homopolímeros de propileno de la presente invención comprenden al menos dos fracciones de homopolímero de propileno de diferentes índices de fluidez, en los que la fracción de homopolímero de propileno con el índice de fluidez más bajo comprende entre el 55 % en peso y el 65 % en peso, preferentemente entre el 55 % en peso y el 60 % en peso del homopolímero de propileno.

- 5 Preferentemente, el índice de fluidez de las al menos dos fracciones de homopolímero de propileno comprendidas en los presentes homopolímeros de propileno se seleccionan de manera que los homopolímeros de propileno de la presente invención se caractericen por un índice de polidispersidad (PI) en el intervalo de 4,0 a 5,5, preferentemente en el intervalo de 4,5 a 5,0. El índice de polidispersidad (PI) ha sido descrito por primera vez 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

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

- 15 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'' , para una muestra de polímero fundido, se pueden obtener a partir de la medición de la reología dinámica.

- 20 Los homopolímeros de propileno de la presente invención también se pueden usar en una composición, preferentemente en una composición que comprende otras poliolefinas, tales como por ejemplo homopolímeros de propileno, que pueden o pueden no ser de acuerdo con la presente invención, copolímeros aleatorios de propileno, copolímeros de propileno heterofásicos, polietileno y similares. En dicha composición se prefiere que los homopolímeros de propileno de la presente invención comprendan al menos el 50 % en peso de la composición.

Los homopolímeros de propileno de la presente invención pueden contener aditivos tales como, a modo de ejemplo, antioxidantes, fotoestabilizantes, captadores de ácidos, retardantes de 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.

- 25 Los antioxidantes usados en los homopolímeros 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 de los homopolímeros de propileno. Así, los antioxidantes preferidos se seleccionan del grupo que consiste en fosfitos, fenoles impedidos, estabilizantes de amina impedida e hidroxilaminas. Un ejemplo de adición de aditivo antioxidante adecuado es una mezcla de Irgafox 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, la cantidad exacta que depende de la naturaleza del antioxidante, las condiciones de procesamiento y otros factores.

- 35 Los homopolímeros de propileno de la presente invención como se han definido anteriormente se producen en presencia de un catalizador de polimerización de Ziegler-Natta, un alquilaluminio, hidrógeno y un donador externo opcional.

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.

- 40 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 del catalizador de Ziegler-Natta con dicha mezcla de donadores internos sea comparable con el comportamiento de un catalizador de Ziegler-Natta con un ftalato, un diéter o una mezcla de ftalato y diéter.

- 45 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 comportamiento de un catalizador puro de ftalato o de diéter o una mezcla de estos.

- 50 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, y lo más preferentemente al menos el 99 % en peso.

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



en la que R¹ y R² son iguales o diferentes y son radicales alquilo C₁-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₈ o arilo C₇-C₁₈; R³ y R⁴ son iguales o diferentes y son radicales alquilo C₁-C₄; 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.

Los catalizadores de Ziegler-Natta que comprenden un ftalato o un diéter como donador interno son muy conocidos en la técnica y están disponibles en el mercado. Dichos catalizadores 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.

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



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(OCH₃)₂, (ciclohexil)(metil)Si(OCH₃)₂ (denominado "donador C"), (fenil)₂Si(OCH₃)₂ y (ciclopentil)₂Si(OCH₃)₂ (denominado "donador D"). Los silanos preferidos son (ciclohexil)(metil)Si(OCH₃)₂ (denominado "donador C") y (ciclopentil)₂Si(OCH₃)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 AlH₃, 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 quedaría fuera del ámbito 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.

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.

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 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.

La polimerización de propileno y de uno o más comonómeros opcionales se puede realizar de acuerdo con técnicas conocidas. Por ejemplo, la polimerización se puede realizar en propileno líquido como medio de reacción (polimerización en bruto). También se puede realizar en un diluyente, tal como un hidrocarburo que sea inerte en las condiciones de polimerización (polimerización en suspensión). También se puede realizar en fase gaseosa.

Para la presente invención, los homopolímeros de propileno preferentemente se producen 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.

Se usa hidrógeno para controlar la longitud de la cadena de los polímeros de propileno. Para la producción de polímeros 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, se debe reducir la concentración de hidrógeno en el medio de polimerización para producir polímeros de propileno con un MFI inferior, es decir, con pesos moleculares promedio superiores y cadenas poliméricas más largas.

5 El procedimiento de producción para los homopolímeros de propileno de la presente invención comprende la etapa de

(a) polimerización de propileno en presencia de un catalizador de polimerización de Ziegler-Natta, un alquilaluminio, hidrógeno y un donador externo opcional,

10 en el que el homopolímero de propileno comprende al menos dos fracciones de homopolímero de propileno de diferentes índices de fluidez (medidos de acuerdo con la norma ISO 1133, condición L, 230 °C, 2,16 kg), en el que la relación del índice de fluidez de la fracción con el índice de fluidez más elevado y el índice de fluidez de la fracción con el índice de fluidez más bajo se encuentra en el intervalo de 3 a 400. Preferentemente dicha relación se encuentra en el intervalo de 5 a 200, más preferentemente en el intervalo de 10 a 50 y lo más preferentemente en el intervalo de 15 a 30.

15 Preferentemente, el homopolímero de propileno producido con el procedimiento de producción de la presente invención comprende al menos dos fracciones de homopolímero de propileno de diferentes índices de fluidez en el que la fracción del homopolímero de propileno con el índice de fluidez más bajo tiene un índice de fluidez en el intervalo de 1,0 dg/min a 2,5 dg/min (medidos de acuerdo con la norma ISO 1133, condición L, 230 °C, 2,16 kg). Preferentemente, dicho índice de fluidez se encuentra en el intervalo de 1,5 dg/min a 2,0 dg/min. Lo más preferentemente dicho índice de fluidez se encuentra en el intervalo de 1,6 dg/min a 1,9 dg/min.

20 Preferentemente, el presente homopolímero de propileno comprende entre el 55 % en peso y el 65 % en peso, preferentemente entre el 55 % en peso y el 60 % en peso de la fracción del homopolímero de propileno con el índice de fluidez más bajo. En otras palabras, la contribución del reactor de polimerización correspondiente, en el que se produce la fracción del homopolímero de propileno con el índice de fluidez más bajo, con respecto al homopolímero de propileno total se encuentra en el intervalo del 55 % en peso al 65 % en peso, preferentemente del 55 % en peso al 60 % en peso del homopolímero de propileno.

Las condiciones de polimerización, caudales de los reactivos, etc., se ajustan de tal forma que den lugar a la producción de homopolímeros 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.

30 Para la producción de los homopolímeros de propileno de la presente invención, la polimerización preferentemente se realiza en al menos dos reactores de polimerización en serie, es decir, en al menos dos reactores de polimerización secuenciales. Más preferentemente, la producción se realiza en dos reactores de polimerización en bruto en serie. Como alternativa, la polimerización se puede realizar en dos reactores en serie, con el primero que es un reactor de depósito de líquidos y el segundo que es un reactor de fase gaseosa (GPR). O la producción se puede realizar entre reactores en serie, con el primer y el segundo reactor que es un reactor de bucle y el tercero que es un reactor de fase gaseosa (GPR).

35 En dicha disposición secuencial de los reactores de polimerización, el homopolímero de propileno extraído de un reactor se transfiere al siguiente reactor en serie, en el que se prosigue la polimerización. Para producir homopolímeros de propileno de índices de fluidez diferentes, las condiciones de polimerización en los respectivos reactores de polimerización deben ser diferentes, por ejemplo, en el sentido de que difiera la concentración de hidrógeno en los reactores de polimerización.

Después del último reactor de polimerización secuencial, el homopolímero de propileno se recupera en forma de polvo y a continuación se puede aglomerar o granular.

45 Los homopolímeros de propileno de la presente invención se usan para producir fibras e hilos. En particular, se usan para producir fibras discontinuas e hilos de alta tenacidad. Éstos, a su vez, se pueden usar en la fabricación de no tejidos. Los procedimientos usados en la producción de las fibras e hilos, así como de los no tejidos, son conocidos por el experto en la materia y se describen, por ejemplo, en Polypropylene Handbook, ed. Nello Pasquini, 2ª edición, Hanser, 2005, págs. 397-403.

50 El homopolímero 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. Las fibras aún fundidas (también denominadas "filamentos") se enfrían simultáneamente con aire y se estiran en estado fundido hasta un diámetro intermedio. Posteriormente éstas se solidifican. Preferentemente, las fibras solidificadas se vuelven a calentar a una temperatura de 130 °C o inferior, se estiran a una relación de estiramiento de al menos 3, 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".

5 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 realizan en una sola etapa.

10 Las fibras discontinuas producidas de acuerdo con la presente invención posteriormente se pueden usar para producir no tejidos. Preferentemente, la producción de no tejidos 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 tejidos en aplicaciones automotrices se prefiere el punzonado.

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

15 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 y no tejidos de alta tenacidad.

20 Las propiedades mejoradas de las fibras e hilos se pueden traducir en propiedades igualmente mejoradas de los no tejidos producidos con las fibras e hilos de la presente invención. Así, los no tejidos 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.

25 Los presentes inventores de forma sorprendente han comprobado que la procesabilidad de los homopolímeros de propileno de acuerdo con la presente invención se encuentra al mismo nivel que los homopolímeros 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 los homopolímeros de propileno de la presente invención se pueden conseguir mayores relaciones de estiramiento.

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

35 Se puede combinar un primer no tejido o material compuesto, dicho primer no tejido 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 tejido 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 tejido o material compuesto, que puede no ser, aunque no necesariamente, de acuerdo con la presente invención, sobre la cara de la película opuesta a la del primer no tejido o material compuesto. En una realización preferida, la película del laminado es una película de poliolefina transpirable, produciendo así un laminado con propiedades transpirables.

40 Los homopolímeros de propileno de la presente invención también pueden ser parte de una composición que se usa para producir fibras y no tejidos como se ha descrito anteriormente. Se prefiere que los homopolímeros de propileno de la presente invención comprendan 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, polietileno y similares.

Procedimientos de ensayo

50 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.

55 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

según

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

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 extracción de un extractor Soxleth 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.

10 El índice polimérico (PI) se proporciona como $PI = 10^5 \text{ Pa} \cdot G_c^{-1}$. 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.

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 de la extracción mediante heptano en ebullición de la fracción de PP de insolubles en xileno.

15 La capacitancia de recuperación se determina a 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.

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

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

Ejemplos

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

HOMOPOLÍMEROS DE PROPILENO

30 Los homopolímeros de propileno usados en el ejemplo (Ejemplo 1) y en los ejemplos comparativos (Ejemplos comparativos 1-4) se produjeron en una planta industrial de polimerización de propileno que tiene dos reactores en bucle en serie. Como catalizador, se usó un catalizador de Ziegler-Natta con un ftalato como donador interno o un catalizador de Ziegler-Natta con un diéter como donador interno, tal como se indica en la tabla 1. Como donador externo se usó un silano. En la tabla 1 se proporcionan condiciones de polimerización adicionales, el índice de fluidez de la fracción del homopolímero de propileno producido en el primer reactor en bucle (MFI_1) y la relación del índice de fluidez de las fracciones del homopolímero de propileno producidas en el primer y segundo reactor en bucle ($MFI_2(\text{calc})/MFI_1$).

Después de recuperarlos en forma de polvo tras el segundo reactor en bucle, los homopolímeros de propileno se suplementaron con una cantidad suficiente de una mezcla de Irgafox 168 e Irganox 3114 en una relación ponderal de 2:1 y se granularon. Las propiedades de los homopolímeros de propileno obtenidos se proporcionan en la tabla 2.

El índice de fluidez (MFI_2) del polímero de propileno producido en el segundo reactor se calcula usando:

$$40 \quad \text{Log}(MFI_{\text{final}}) = w_1 \cdot \text{Log}(MFI_1) + w_2 \cdot \text{Log}(MFI_2)$$

45 en la que MFI_1 y MFI_2 son los respectivos índices de fluidez de los polímeros de propileno producidos en el primer y segundo reactor de polimerización en bucle, y w_1 y w_2 son las respectivas fracciones ponderales de los polímeros de propileno producidos en el primer y segundo reactor de polimerización en bucle expresado en porcentaje en peso del polímero de propileno total producido en los dos reactores de polimerización en bucle. Estas fracciones en peso habitualmente también se describen como la contribución de los respectivos bucles.

Tabla 1

	Unidad	Ej. 1	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4
Donador externo catalítico (DE)		Diéter silano	Ftalato silano	Ftalato silano	Diéter silano	Diéter silano
Activación del catalizador TEAL/propileno	g/kg	0,10	0,20	0,20	0,16	0,10
TEAL/DE	g/g	20	65	27	150	21
Bucle 1						
Temperatura	°C	72	71	72	72	72
Hidrógeno	vpm	400	645	750	780	850
Contribución del Bucle 1	%	58	65	65	64	66
MFI ₁	dg/min	1,70	6,0	5,8	65	5,9
Bucle 2						
Temperatura	°C	70	71	72	72	72
Hidrógeno	vpm	3450	645	750	790	840
Producción	t/h	31	30	32	33	32
MFI ₂ (calc)/MFI ₁		23	1	1	1	1

Tabla 2

	Unidad	Ej. 1	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4
MFI	dg/min	6,4	6,0	5,8	65	5,9
XS	% en peso	2,6	4,8	2,7	3,9	2,5
PI		4,9	4,6	4,6	4,4	4,2
M _w /M _n		7,8	7,4	7,3	7	6,7
mmmm	%	97,4	96,7	97,2	96,6	97,3
Capacitancia de recuperación	10 ⁻⁴ Pa ⁻¹	5,1	5,5	4,4	3,8	3,4

BOBINADO DE LAS FIBRAS

- 5 Los homopolímeros de propileno del Ejemplo 1 y los Ejemplos comparativos 1 a 4 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 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 correspondientes de las fibras se indican en la tabla 3.

Tabla 3

	Unidad	Ej. 1	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4
Relación de estiramiento máx.	dtex	4,8	4,0	4,2	4,0	4,0
Tenacidad en el máximo	cN/tex	57	48	49	46	48
Elongación hasta rotura	%	73	59	68	65	67

- 15 El ejemplo 1 muestra claramente las ventajas del homopolímero de propileno de la presente invención. El homopolímero de propileno de la presente invención permitía estirar las fibras a una relación de estiramiento mucho mayor que cualquiera de los homopolímeros de propileno comparativos. Esta mayor relación de estiramiento produjo un incremento en la tenacidad en el máximo de al menos el 15 %. Lo más sorprendente es que el incremento de la tenacidad no lleva asociado una pérdida en las propiedades de elongación, sino que en vez de eso el homopolímero de propileno de la presente invención muestra un incremento el orden del 7 %.

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.

REIVINDICACIONES

1. Homopolímero de propileno que comprende al menos dos fracciones de homopolímero de propileno de diferente índice de fluidez, en el que la relación del índice de fluidez de la fracción con el índice de fluidez más elevado y el índice de fluidez de la fracción con el índice de fluidez más bajo se encuentra en el intervalo de 3 a 400, dicho homopolímero de propileno que **se caracteriza por**
- 5
- un índice de fluidez en el intervalo de 3,0 a 8,0 dg/min,
 - un contenido de solubles en xileno en el intervalo del 1,5 % en peso al 3,5 % en peso,
 - una tacticidad en el intervalo de 97,0 % al 99,0 % de pentadas mmmm (determinada sobre la fracción de heptano insoluble de la fracción de insolubles en xileno), y
 - una capacitancia de recuperación en el intervalo $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ a $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$.
- 10 con el índice de fluidez determinado de acuerdo con la norma ISO 1133, condición L, a 230 °C y 2,16 kg.
2. Homopolímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende al menos dos fracciones de homopolímero de propileno de diferente índice de fluidez (medido de acuerdo con la norma ISO 1133, condición L, 230 °C, 2,16 kg), en el que la relación del índice de fluidez de la fracción con el índice de fluidez más elevado y el índice de fluidez de la fracción con el índice de fluidez más bajo se encuentra en el intervalo de 5 a 200, preferentemente en el intervalo de 10 a 50 y lo más preferentemente en el intervalo de 15 a 30.
- 15
3. Homopolímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende al menos dos fracciones de homopolímero de propileno que, cuando se toman juntas, comprenden al menos el 90,0 % en peso del homopolímero de propileno.
- 20
4. Homopolímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende al menos dos fracciones de homopolímero de propileno de diferente índice de fluidez (medido de acuerdo con la norma ISO 1133, condición L, 230 °C, 2,16 kg), en el que la fracción de homopolímero de propileno con el índice de fluidez más bajo tiene un índice de fluidez en el intervalo de 1,0 dg/min a 2,5 dg/min, preferentemente en el intervalo de 1,5 dg/min a 2,0 dg/min, y lo más preferentemente en el intervalo de 1,6 dg/min a 1,9 dg/min.
- 25
5. Homopolímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende al menos dos fracciones de homopolímero de propileno de diferente índice de fluidez, en el que la fracción de homopolímero de propileno con el índice de fluidez más bajo comprende entre el 55 % en peso y el 65 % en peso, preferentemente entre el 55 % en peso y el 60 % en peso del homopolímero de propileno.
- 30
6. Homopolímero de propileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado por un** índice de polidispersidad en el intervalo de 4,0 a 5,5.
7. Fibras e hilos que comprenden el homopolímero de propileno de las reivindicaciones 1 a 6.
8. No tejidos que comprenden las fibras de la reivindicación 7.
9. Procedimiento de producción del homopolímero de propileno de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende la etapa de
- 35
- (a) polimerizar propileno en presencia de un catalizador de polimerización de Ziegler-Natta, un alquil aluminio, hidrógeno, y un donador externo opcional, en el que el homopolímero de propileno comprende al menos dos fracciones de homopolímero de propileno de índices de fluidez diferentes (medidos de acuerdo con la norma ISO 1133, condición L, 230 °C, 2,16 kg), en el que la relación del índice de fluidez de la fracción con el índice de fluidez más elevado y el índice de fluidez de la fracción con el índice de fluidez más bajo se encuentra en el intervalo de 3 a 400.
- 40
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la fracción del homopolímero de propileno con el índice de fluidez más bajo tiene un índice de fluidez (medido de acuerdo con la norma ISO 1133, condición L, 230 °C, 2,16 kg), en el intervalo de 1,0 dg/min a 2,5 dg/min, preferentemente en el intervalo de 1,5 dg/min a 2,0 dg/min, y lo más preferentemente en el intervalo de 1,6 dg/min a 1,9 dg/min.
- 45
11. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, en el que el catalizador de polimerización de Ziegler-Natta tiene un donador de electrones interno que comprende al menos el 80 % de un diéter.
12. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que el donador externo es un silano.
- 50
13. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, que además comprende las etapas de
- (b) fundir el homopolímero de propileno obtenido en la etapa (a) en una extrusora,
 - (c) extruir el homopolímero de propileno fundido de la etapa (b) en una serie de capilares finos de una hilera, obteniendo así fibras fundidas, y

(d) posteriormente, solidificar las fibras de la etapa (c).

14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, que además comprende las etapas de

(e) recalentar las fibras solidificadas de la etapa (d) a una temperatura de 130 °C o inferior,

(f) estirar dichas fibras recalentadas de la etapa (e) con una relación de estiramiento de al menos 3, y

5 (g) recocer dichas fibras estiradas obtenidas en la etapa (f).

15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13 o la reivindicación 14, que además comprende la etapa (h) de producir un no tejido con las fibras extraídas de la etapa (g).