

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 460**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 20/00 (2006.01)

D01F 6/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2010 E 10772286 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2428525**

54 Título: **Polímero basado en olefina y fibra que lo comprende**

30 Prioridad:

07.05.2009 KR 20090039586

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

22.04.2016

73 Titular/es:

**LG CHEM, LTD. (100.0%)
20, Yoido-dong Youngdungpo-gu
Seoul 150-721, KR**

72 Inventor/es:

**CHO, JOON-HEE;
CHO, YOUNG-JIN;
LEE, SOO-JEONG;
LEE, KI-SOO;
KWON, HEON-YONG;
LEE, YONG-HO;
KIM, DONG-HYUN y
HONG, DAE-SIK**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 567 460 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 basado en olefina y fibra que lo comprende

ANTECEDENTES DE LA INVENCION**(a) Sector de la invención**

5 La presente invención se refiere a un polímero basado en olefina que puede ser conformado en una fibra que tiene características de elevado estirado y alta tenacidad, y una fibra que comprende el mismo. Esta solicitud reivindica la prioridad y las ventajas de la Solicitud de Patente Coreana 10-2009-0039586 presentada en la oficina de propiedad intelectual de Corea el 7 de mayo de 2009, incorporándose la totalidad de la misma a la actualidad a título de referencia.

10 (b) Descripción de la técnica anterior

De manera general, el polietileno de alta densidad (HDPE) significa un polietileno que puede ser preparado incluso a baja temperatura y presión y que tiene una densidad de $0,94 \text{ g/cm}^3$ o más, contrariamente al polietileno de baja densidad existente.

15 En el polietileno de alta densidad difiere de las ceras de parafina en el aspecto de tener un elevado peso molecular, variando el peso molecular de las ceras de parafina de algunos centenares a millares pero el peso molecular del polietileno de alta densidad se puede distribuir desde millares a millones. En el polietileno de alta densidad, no solamente características físicas tales como resistencia al impacto, resistencia a la rotura, resistencia a las grietas por acción del medio ambiente, alargamiento, y similares, sino también características de proceso tales como la viscosidad en fusión, cambian de manera distinta en cada uno de acuerdo con el peso molecular, distribución de peso molecular, densidad y otros. Por lo tanto, se requiere controlar dichas características de manera adecuada de acuerdo con el rango de aplicación y utilización práctica del polietileno de alta densidad.

20 Hasta el momento, la utilización principal del polietileno de alta densidad ha tenido lugar en el sector de recipientes de envasado, y el sector se puede clasificar en dos tipos generales de contenedores duros de envasado tales como botellas y depósitos, y contenedores para envasado flexible tales como bolsas y similares. Este polietileno de alta densidad puede ser preparado utilizando un catalizador universal general, tal como un catalizador Ziegler-Natta, cromo (Cr), y similares.

25 Incidentalmente, el polietileno de alta densidad para preparar fibras de alta resistencia tales como una cuerda y redes de pesca requiere características de elevado estirado y elevada tenacidad.

30 Es conocido que una distribución de pesos moleculares más estrecha de polietileno de alta densidad muestra mejores características mecánicas en productos de fibra. Es decir, el polietileno de alta densidad tiene las características de una elevada proporción de estiraje cuando la distribución de peso molecular es estrecha, y puede tener elevada tenacidad en un estirado elevado. No obstante, si la distribución de peso molecular del polietileno de alta de densidad es demasiado estrecha se presenta el problema de la procesabilidad que resulta muy inferior.

35 Por ejemplo, el polietileno de alta densidad preparado utilizando un catalizador general Ziegler-Natta, catalizador de cromo y similares tiene un índice de polidispersidad de 7 o más, y es superior en la capacidad de proceso, pero tiene el problema de que la tenacidad es inferior, y un polietileno de alta densidad preparado por utilización de un catalizador metaloceno de tipo general tiene un índice de polidispersidad de 3 o menos y es superior en cuanto a tenacidad, pero tiene el problema de que la capacidad de proceso es inferior.

40 Por lo tanto, el polietileno de alta densidad que puede satisfacer las propiedades mecánicas y la capacidad de proceso al mismo tiempo y el catalizador que puede preparar el mismo son necesarios para los productos de fibras de alta resistencia, no obstante, no han existido estas tecnologías.

Partiendo de estos antecedentes, se ha solicitado constantemente la preparación de resinas con mejores características que equilibren varias propiedades y, por lo tanto, son muy necesarios los estudios en este sentido.

45 El documento US 4.504.432 da a conocer un procedimiento para la preparación de un monofilamento que tiene una elevada tenacidad a partir de una resina de termoplástico. El documento JPH 03260110 da a conocer una fibra en bruto constituida a base de un polietileno de alta densidad que tiene una densidad de $\geq 0,940 \text{ g/cm}^3$ y que es precalentada sin estirado y la fibra tratada es sometida a estirado continuo en una zona de estirado.

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

Constituye un aspecto de la presente invención dar a conocer un polímero basado en olefina, que puede ser preparado utilizando un catalizador metaloceno soportado y que puede proporcionar una fibra que muestra características de elevado estirado y elevada tenacidad, y una fibra que la comprende.

5 De acuerdo con ello, la presente invención da a conocer un polímero basado en olefina, en el que:

1) la densidad es $0,94 \sim 0,96 \text{ g/cm}^3$,

2) el índice de fusión (MI; 190°C , 2,16kg) es de $0,1 \sim 1,5 \text{ g/10min}$, y

3) el índice de polidispersidad (PDI; Mw/Mn) es de $2 \sim 7$.

10 La presente invención también da a conocer un procedimiento para la preparación de un polímero basado en olefina incluyendo la etapa de polimerización de un monómero basado en olefina en presencia de un catalizador metaloceno soportado.

La presente invención también da a conocer una fibra que comprende el polímero basado en olefina. La fibra de acuerdo con la presente invención puede tener una tenacidad de $9 \sim 12 \text{ gf/denier}$ y la relación de estirado del mismo puede encontrarse en un rango de $7 \sim 14$ veces.

15 La presente invención también da a conocer un procedimiento para la preparación de una fibra utilizando una composición de resina que comprende el polímero basado en olefina, e incluyendo una etapa de conformación.

La presente invención también da a conocer un producto que incluye la fibra.

20 El polímero basado en olefina de acuerdo con la presente invención puede ser preparado utilizando un catalizador metaloceno soportado y tiene una distribución molecular estrecha, y puede proporcionar una fibra que muestre las características de elevado estirado y alta tenacidad.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES

A continuación, se explicará la presente invención de manera más detallada.

25 El polímero basado en olefina, de acuerdo con la presente invención, se caracteriza porque 1) la densidad es de $0,94 \sim 0,96 \text{ g/cm}^3$, 2) el índice de fusión (MI; 190°C , 2,16kg) es de $0,1 \sim 1,5 \text{ g/10min}$, y 3) el índice de polidispersidad (PDI; Mw/Mn) es de $2 \sim 7$.

En el polímero basado en olefina, de acuerdo con la presente invención, la densidad es preferentemente $0,948 \sim 0,958 \text{ g/cm}^3$, el índice de fusión (MI; 190°C , 2,16kg) es preferentemente de $0,4 \sim 1 \text{ g/10min}$, y el índice de polidispersidad (PDI; Mw/Mn) es preferentemente $3 \sim 5$, y más preferentemente $3,5 \sim 4$, no obstante, ello no es limitativo.

30 En el polímero basado en olefina, de acuerdo con la presente invención, las características de densidad, índice de fusión, y distribución de peso molecular se refieren a las características de relación de estirado, tenacidad y capacidad de proceso que se muestran en la preparación de un producto de fibra de alta resistencia utilizando el polímero basado en olefina.

35 Más específicamente, cuanto más estrecha es la distribución de pesos moleculares del polímero basado en olefina, mejor es la relación de estirado. Además, cuanto mayor es la relación de estirado, mejor es la tenacidad y mayor es la densidad y mayor el peso molecular, mejorando la tenacidad si la relación de estirado es la misma.

40 Es decir, se puede saber que la distribución de peso molecular debe ser estrecha para conseguir una elevada proporción de estirado. No obstante, si la distribución de peso molecular es demasiado estrecha, la capacidad de proceso puede resultar inferior y, por lo tanto, tal como se ha indicado anteriormente, la proporción de estirado elevada y la procesabilidad adecuada se pueden conseguir como características optimizadas cuando la distribución de peso molecular es de $3 \sim 5$. Además, cuanto mayor es el peso molecular, es decir, menor es el índice de fusión, mejor es la tenacidad; no obstante, si el peso molecular es demasiado grande existe el problema de que la máquina de proceso está sobrecargada y la procesabilidad y la productividad resultan muy inferiores. Por lo tanto, tal como se ha indicado anteriormente, la característica de procesabilidad superior se puede manifestar cuando el índice de
45 fusión es de $0,4 \sim 1 \text{ g/10min}$.

5 Incidentalmente, dado que cuanto mayor es la densidad, mejor es la tenacidad para la misma proporción de estirado, el polímero basado en olefina de acuerdo con la presente invención es preferentemente un homopolímero sin utilizar comonómeros. Además, dado que el homopolímero muestra la característica de que la densidad disminuye al ser estrecha la distribución de peso molecular y el índice de fusión es pequeño, el polímero basado en olefina puede mostrar las características optimizadas de elevado estirado y alta tenacidad cuando la densidad es de 0,948 ~ 0,958 g/cm³, el índice de fusión (MI; 190°C, 2,16kg) es de 0,4 ~ 1g/10min, y el índice de polidispersión (PDI; Mw/Mn) es 3 ~ 5.

10 Además, es preferible en los aspectos de apariencia, capacidad de proceso y diferentes propiedades del producto que la proporción de la relación de flujo en fusión (MFRR) del polímero basado en olefina de la presente invención sea de 20 ~ 40.

El polímero basado en olefina de acuerdo con la presente invención puede ser preparado utilizando un catalizador metalloceno soportado. El catalizador metalloceno soportado es un catalizador metalloceno soportado, es decir, un catalizador metalloceno o dos o más catalizadores de metalloceno soportados sobre un material de soporte, no obstante, ello no es limitativo.

15 El catalizador metalloceno puede ser uno de los catalizadores de metalloceno representados por la fórmula química 1, fórmula química 2, fórmula química 3, o fórmula química 4. No obstante, no existe limitación a estos.

[Fórmula química 1]



en la fórmula química 1,

20 M es un metal de transición del grupo 4;

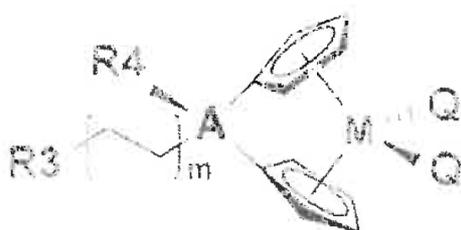
Cp y Cp' son iguales o diferentes entre sí, y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en radicales de ciclopentadienilo, indenilo, 4,5,6,7-tetahidro-1-indenilo, y fluorenilo, y estos pueden estar sustituidos por un hidrocarburo C₁-C₂₀;

25 R1 y R2 son iguales o diferentes entre sí, e independientemente pueden ser hidrogeno; C₁-C₂₀ alquilo; un C₁-C₁₀ alcoxi; un C₆-C₂₀ arilo; un C₆-C₁₀ ariloxi; un C₂-C₂₀ alqueniilo; un C₇-C₄₀ alquilarilo; un C₇-C₄₀ arilalquilo; un C₈-C₄₀ arilalqueniilo; o un C₂-C₁₀ alquiniilo;

Q es un átomo de halógeno; un C₁-C₂₀ alquilo; un C₂-C₁₀ alqueniilo; un C₇-C₄₀ alquilarilo; un C₇-C₄₀ arilalquilo; un C₆-C₂₀ arilo; un alquilideno C₁-C₂₀ sustituido o no sustituido; un grupo amino sustituido o no sustituido; un C₂-C₂₀ alquilalcoxi; o un C₇-C₄₀ arilalcoxi; y

30 n es 1 o 0,

[Fórmula química 2]



en la fórmula química 2,

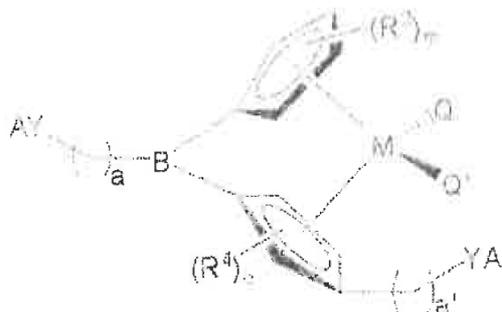
M es un metal de transición del grupo 4;

35 R3 y R4 son iguales o diferentes entre sí, e independientemente pueden ser hidrogeno; un C₁-C₂₀ alquilo; un C₂-C₂₀ alqueniilo; un C₆-C₂₀ arilo; un C₇-C₄₀ alquilarilo; un C₇-C₄₀ arilalquilo; un C₁-C₂₀ alquilsililo; o un C₆-C₂₀ arilsilil, metoximetilo, t-butoximetilo, tetrahidropiranilo, tetrahidrofuranilo, 1-etoxietilo, 1-metil-1-metoxietilo, o t-butilo;

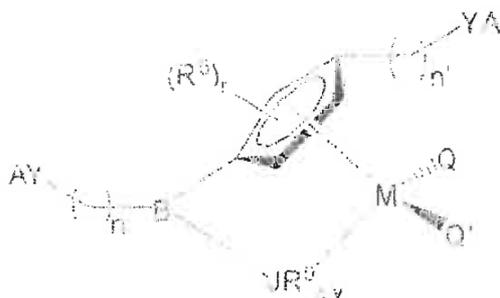
A es, como mínimo, un grupo seleccionado entre los grupos que consisten en C₂-C₄ alqueno; un C₁-C₄ alquil silicio o germanio; y un C₁-C₄ alquil fosfino o amina;

Q son iguales o diferentes entre sí, e independientemente un átomo de halógeno; un grupo C₁-C₂₀ alquilo, un C₂-C₁₀ alqueno; un C₇-C₄₀ alquilarilo; un C₇-C₄₀ arilalquilo; un C₆-C₂₀ arilo; un C₁-C₂₀ alquilideno sustituido o no sustituido; un grupo amino sustituido o no sustituido; un grupo C₂-C₂₀ alquilalcoxi; o un grupo C₇-C₄₀ arilalcoxi; y m es un entero de 0 a 10.

[Fórmula química 3]



[Fórmula química 4]



10

en las fórmulas químicas 3 y 4,

M es un metal de transición del grupo 4 de la tabla periódica;

R³, R⁴ y R⁵ son iguales o diferentes entre sí, e independientemente un radical C₁-C₂₀ alquilo, un radical C₂-C₂₀ alqueno; un radical C₃-C₃₀ cicloalquilo, un radical C₆-C₃₀ arilo, un radical C₇-C₃₀ alquilarilo, un radical C₇-C₃₀ arilalquilo, o un radical C₈-C₃₀ arilalqueno;

15

Q y Q' son iguales o diferentes entre sí, e independientemente un radical halógeno, un radical C₁-C₂₀ alquilo, un radical C₂-C₁₀ alqueno; un radical C₆-C₃₀ arilo, un radical C₁-C₃₀ alquilarilo, o un radical C₇-C₃₀ arilalquilo, y Q y Q' pueden formar un anillo de hidrocarburo C₁-C₂₀ conjuntamente;

B es un radical C₁-C₄ alqueno, dialquil silicona, germanio, alquil fosfino, o amina, que es un puente para conectar dos ligandos basados en ciclopentadienilo o un ligando basado en ciclopentodienilo y JR^{z-y} por enlaces covalentes.

20

R⁹ es un radical hidrógeno, un radical C₁-C₂₀ alquilo, un radical C₂-C₂₀ alqueno; un radical C₆-C₃₀ arilo, un radical C₇-C₃₀ alquilarilo, o un radical C₇-C₃₀ arilalquilo;

J es un elemento del grupo 15 o del grupo 16 de la tabla periódica;

z es un número de oxidación del elemento J;

y es un número de enlace del elemento J;

a, a', n, y n' son iguales o diferentes entre sí, e independientemente enteros positivos superiores a 0;

m es un entero de 0 ~ 3;

o es un entero de 0 ~ 2;

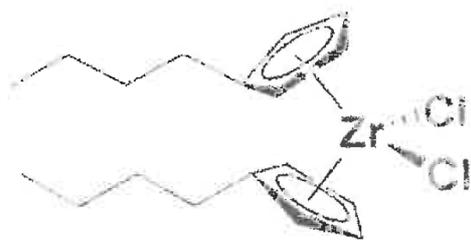
5 r es un entero de 0 ~ 2;

Y representa un hetero átomo de O, S, N o P; y

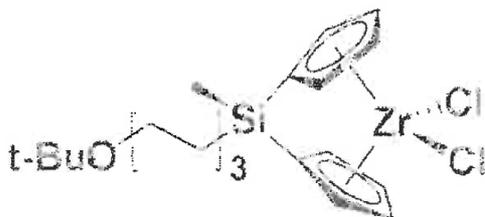
A representa hidrógeno, o un radical C₁-C₁₀ alquilo;

10 Los catalizadores de metalloceno representados por la fórmula química 1 y la fórmula química 2 pueden ser preferentemente los catalizadores de metalloceno representados por la fórmula química 5 y la fórmula química 6, respectivamente.

[Fórmula química 5]



[Fórmula química 6]



15 El catalizador metalloceno soportado es preferentemente un catalizador metalloceno soportado híbrido en el que dos o más catalizadores de metalloceno distintos están soportados sobre el material de soporte.

Se pueden utilizar como un material de soporte utilizable para preparar el catalizador metalloceno soportado sílice secado a alta temperatura, sílice-alúmina, sílice-óxido de magnesio y similares, y habitualmente, pueden incluir un óxido, un carbonato, un sulfato, un nitrato, tal como Na₂O, K₂CO₃, BaSO₄, Mg(NO₃)₂, y similares.

20 Es preferible que la cantidad de grupos hidroxilo (-OH) en la superficie del material de soporte sea lo más reducida posible, no obstante, es prácticamente imposible eliminar todos los grupos hidroxilo (-OH). Por lo tanto, la cantidad de grupos hidroxilo (-OH) es preferentemente de 0,1 ~ 10 mmol/g, más preferentemente 0,1 ~ 1 mmol/g, y de forma todavía más preferible 0,1 ~ 0,5 mmol/g. La cantidad de grupos hidroxilo (-OH) en la superficie se puede controlar por el estado o procedimiento de preparación o el estado o procedimiento de secado del material de soporte

25 (temperatura, tiempo, presión y otros). Además, a efectos de reducir las reacciones secundarias provocadas por algunos grupos hidroxilo que permanecen después de secado, el material de soporte en el que han permanecido grupos siloxano con elevada reactividad y que participan en el soporte y los grupos hidroxilo pueden ser químicamente eliminados.

El catalizador metalloceno soportado puede incluir además uno o varios compuestos seleccionados del grupo que consiste en los compuestos co-catalizadores representados por las Fórmulas químicas 7a 9 a efectos de activar el catalizador de metalloceno.

[Fórmula química 7]

5 $-[Al(R8)-O]_n-$

en la Fórmula química 7,

R8 son iguales o diferentes entre sí, e independientemente pueden ser un halógeno; un hidrocarburo C₁-C₂₀; o un hidrocarburo C₁-C₂₀ substituido por halógeno; y

n es un entero de valor 2 o más;

10 [Fórmula química 8]

D(R8)₃

en la Fórmula química 8,

R8 son iguales que en la Fórmula química 7; y

D es aluminio o boro;

15 [Fórmula química 9]

$[L-H]^+[ZA_4]^{-\frac{1}{n}} \rightleftharpoons [L]^+[ZA_4]^-$

En la Fórmula química 9,

L es un ácido de Lewis neutro o catiónico;

H es un átomo de hidrógeno;

20 Z es un elemento del grupo 13; y

A son iguales o diferentes entre sí, e independientemente un grupo C₆-C₂₀ arilo o un grupo C₁-C₂₀ alquilo del que, como mínimo, un átomo de hidrógeno está substituido por un halógeno, un hidrocarburo C₁-C₂₀, alcoxi, o fenoxi.

Son ejemplos del compuesto representado por la Fórmula química 7 metilaluminoxano, etilaluminoxano, isobutilaluminoxano, butilaluminoxano, y similares, y el compuesto preferente es metilaluminoxano.

25 Se incluyen entre los ejemplos del compuesto representado por la Fórmula química 8 trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, dimetilcloroaluminio, triisopropilaluminio, tri-s-butilaluminio, triciclopentilaluminio, tripentilaluminio, triisopentilaluminio, trihexilaluminio, triocetilaluminio, etildimetilaluminio, metildietilaluminio, trifenilaluminio, tri-p-tolialuminio, dimetilaluminio metóxido, dimetilaluminio etóxido, trimetilboro, trietilboro, triisobutilboro, tripropilboro, tributilboro, y similares, y el compuesto preferente es seleccionado entre
30 trimetilaluminio, trietilaluminio, y triisobutilaluminio.

Son ejemplos del compuesto representado por la Fórmula química 8 trietilamonio tetrafenilboro, tributilamonio tetrafenilboro, trimetilamonio tetrafenilboro, tripropilamonio tetrafenilboro, trimetilamonio tetra(p-tolil)boro, trimetilamonio tetra(o,p-dimetilfenil)boro, tributilamonio tetra(p-trifluorometilfenil)boro, trimetilamonio tetra(p-trifluorometilfenil)boro, tributilamonio tetrapentafluorofenilboro, N,N-dietilanilinio tetrafenilboro, N,N-dietilanilinio tetrapentafluorofenilboro, dietilamonio tetrapentafluorofenilboro, trifenilfosfonio tetrafenilboro, trimetilfosfonio tetrafenilboro, trietilamonio tetrafenilaluminio, tributilamonio tetrafenilaluminio, trimetilamonio tetrafenilaluminio, tripropilamoniotetrafenilaluminio, trimetilamonio tetra(p-tolil)aluminio, tripropilamonio tetra(p-tolil)aluminio, trietilamonio tetra(o,p-dimetilfenil)aluminio, trifluorometilfenil)aluminio, tributilamonio tetra(p-trifluorometilfenil)aluminio, tributilamonio tetra(p-trifluorometilfenil)aluminio, tributilamonio tetrapentafluorofenilaluminio, N,N-dietilanilinio tetrafenilaluminio, N,N-dietilanilinio tetrapentafluorofenilaluminio, dietilamonio tetrapentatetrafenilaluminio, trifenilfosfonio tetrafenilaluminio, trimetilfosfonio tetrafenilaluminio, tripropilamonio tetra(p-tolil)boro,

trietilammonio tetra(o,p-dimetilfenil)boro, tributilammonio tetra(p-trifluorometilfenil)boro, trifenilcarbono tetra(p-trifluorometilfenil)boro, trifenilcarbono tetrapentafluorofenilboro, y similares.

5 Es preferible que para la polimerización de la olefina, que el contenido de metal de transición del grupo 4 de la tabla periódica en el catalizador metaloceno soportado sea de 0,1 ~ 20 % en peso, más preferentemente 0,1 ~ 10 % en peso, y todavía de manera más preferente 0,1 ~ 3 % en peso. Cuando el contenido del metal de transición del grupo 4 de la tabla periódica es superior al 20% en peso, los catalizadores se separan del material de soporte durante la polimerización de la olefina y ello puede provocar problemas de ensuciamiento, y no es preferente en el aspecto comercial porque aumenta los costes de producción.

10 Además, el co-catalizador incluye un metal de grupo 13 de la tabla periódica, y la relación molar del metal del grupo 13/ metal del grupo 4 en el catalizador metaloceno soportado es preferentemente 0,1 ~ 10.000, y todavía más preferentemente 10 ~ 100.

15 El polímero de olefina de acuerdo con la presente invención puede ser un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno incluyendo etileno y un comonómero basado en α -olefina. El comonómero basado en α -olefina puede ser 1-butano, 1-pentano, 1-hexano, 4-metil-1-pentano, 1-octano, 1-dodecano, 1-tetradecano, 1-hexadecano, 1-octadecano, 1-eicosano, y similares, no obstante, no existe limitación a estos compuestos. Entre estos, es preferible una α -olefina C₄-C₁₀, y uno o varios tipos de α -olefina pueden ser utilizados como comonómero. El contenido de un comonómero basado en α -olefina en el copolímero es preferentemente 0,1 ~ 45% en peso, más preferentemente 0,1 ~ 20% en peso, y todavía más preferentemente 0,1 ~ 4% en peso.

20 El peso molecular promedio en peso del polímero basado en olefina de acuerdo con la presente invención es preferentemente 100.000 ~ 200.000, no obstante, no está limitado a estos valores.

Dado que el polímero basado en olefina, de acuerdo con la presente invención, es superior en cuanto a capacidad de proceso, tiene la proporción de flujo en fusión (MFRR) con un valor de rango apropiado para el proceso, y es superior en las características de elevado estirado y alta tenacidad, pudiendo ser utilizado para preparación de una fibra que es una fibra de alta resistencia.

25 En el polímero basado en olefina de alta densidad, cuanto más estrecha es la distribución de peso molecular, más elevada es la proporción de estirado, y la característica de alta tenacidad se muestra de manera correspondiente a ello. No obstante, la capacidad de proceso no es satisfactoria cuando la distribución de peso molecular es demasiado estrecha y, por lo tanto, es importante que el polímero basado en olefina de alta densidad tenga un valor apropiado de la distribución de pesos moleculares.

30 Dado que los catalizadores de metaloceno universales existentes presentan un único catalizador metaloceno soportado y la distribución de peso molecular de los polímeros basados en olefina preparados utilizando los mismos tenía valores, como máximo, de 3 o menos, los polímeros no podían asegurar una alta tenacidad y una capacidad de proceso apropiada con una relación de estirado elevada y no se podían aplicar a un producto de fibras, tal como una fibra de alta resistencia.

35 Por lo tanto, el presente solicitante ha desarrollado un polímero basado en olefina de alta densidad que puede ser preparado utilizando el catalizador metaloceno soportado y que tiene no solamente características de elevado estirado y elevada tenacidad sino también, una capacidad de proceso superior al tener una apropiada distribución de pesos moleculares.

40 En el polímero basado en olefina, de acuerdo con la presente invención, el índice de polidispersión (PDI; Mw/Mn) es preferentemente de 2 ~ 7, más preferentemente 3 ~ 5, y todavía más preferentemente de 3,5 ~ 4. El polímero basado en olefina que tiene dicho valor de PDI, puede ser preparado utilizando el catalizador metaloceno soportado, y el catalizador metaloceno soportado es preferentemente un catalizador metaloceno soportado híbrido utilizando dos o más precursores.

45 De manera adicional, el procedimiento de preparación del polímero basado en olefina, de acuerdo con la presente invención, se caracteriza porque comprende la etapa de polimerización del monómero basado en olefina en presencia del catalizador metaloceno soportado.

50 En el procedimiento de preparación del polímero basado en olefina, de acuerdo con la presente invención, el catalizador metaloceno soportado puede ser inyectado en forma de emulsión diluyendo el mismo con un disolvente de hidrocarburo alifático C₅-C₁₂ tal como isobutano, pentano, hexano, heptano, nonano, decano e isómeros de los mismos; un disolvente de hidrocarburo sustituido por un átomo de cloro tal como diclorometano y clorobenceno. Es preferible utilizar el disolvente después de eliminar una pequeña cantidad de agua, aire, y similares que actúan como contaminante catalítico con una pequeña cantidad de aluminio de tratamiento.

5 La polimerización del monómero basado en olefina puede ser llevada a cabo, de acuerdo con los métodos habituales, utilizando un reactor seleccionado del grupo que consiste en un reactor de polimerización de emulsión continua, un reactor de emulsión de bucle, un reactor de fase gaseosa, y un reactor de fase líquida solo o en combinación de dos o más reactores iguales o distintos facilitando de manera continua el monómero basado en olefina en una proporción constante.

La temperatura de polimerización del monómero basado en olefina es preferentemente de 25 ~ 500°C, más preferentemente de 25 ~ 200°C, y todavía más preferentemente de 50 ~ 150°C. La presión de polimerización es preferentemente de 1 ~ 100 Kg/cm², y más preferentemente 1~ 70Kg/cm², y todavía de modo más preferentemente de 5 ~ 50Kg/cm².

10 La presente invención facilita también una fibra que comprende el polímero basado en olefina, y que tiene una tenacidad de 9 ~12 gf/denier y una relación de estirado de 7 ~ 14.

En la fibra, de acuerdo con la presente invención, es más preferible que la tenacidad sea de 9 ~ 11 gf/denier y la relación de estirado de 9 ~ 13, pero no obstante, ello no es limitativo.

15 La fibras generales existentes tienen una tenacidad de solamente 4 ~ 6 gf/denier y una relación de estirado de solamente 7 ~ 9, pero la fibra de acuerdo con la presente invención tiene una tenacidad de 9 ~ 12 gf/denier y la relación de estirado de 7 ~ 14, tal como se ha indicado anteriormente, por lo tanto, se puede reconocer que la presente fibra tiene características muy superiores en cuanto a tenacidad y elevado estirado.

20 De manera general, se requiere que un producto del tipo de una fibra de monofilamento tenga una distribución de peso molecular estrecha para mostrar una elevada tenacidad, y el polímero basado en olefina para monofilamentos, se prepara utilizando un tipo de precursor de catalizador para conseguir una distribución estrecha del peso molecular. A efectos de conseguir una tenacidad consiguientemente aumentada, la presente invención puede ampliar además la parte de alto peso molecular en la distribución de pesos moleculares del polímero basado en olefina por adición de un catalizador adicional, a saber, utilizando el catalizador metaloceno soportado híbrido durante la preparación del polímero basado en olefina y de manera correspondiente, se pueden aumentar las propiedades mecánicas y la tenacidad.

25 A efectos de preparar la fibra de alta tenacidad, tal como se ha descrito anteriormente, el catalizador metaloceno soportado híbrido es preferible que el co-catalizador, el catalizador metaloceno representado por la fórmula química 1 y el catalizador metaloceno representado por la fórmula química 2, estén soportados sobre el material de soporte.

30 La fibra, de acuerdo con la presente invención, es un producto de alta tenacidad y peso reducido, y la fibra se caracteriza porque puede ahorrar costes de producción y puede reducir el peso del producto, porque la cantidad de resina consumida para preparar una fibra que tiene la misma tenacidad, se puede reducir.

La presente invención da a conocer también un procedimiento para la preparación de la fibra, utilizando una composición de resina que comprende el polímero basado en olefina, e incluyendo la etapa de proceso de exclusión mediante un extorsionador.

35 En el procedimiento de preparación de la fibra, de acuerdo con la presente invención, la composición de resina que comprende el polímero basado en olefina puede incluir otros aditivos. Como ejemplos específicos de los aditivos, se pueden citar un estabilizador térmico, un antioxidante, un agente de absorción de UV, un estabilizador de la luz, un inactivador metálico, una carga, un agente de refuerzo, un plastificante, un lubricante, un emulsionador, un pigmento, un blanqueante óptico, un retardante de la llama, un agente antiestático, un agente esponjante, y similares. Los tipos de aditivos no están especialmente limitados, y se pueden utilizar aditivos generales conocidos en esta técnica.

La presente invención da a conocer también un producto que incluye la fibra.

45 Son ejemplos específicos del producto que incluye la fibra, los productos que pueden ser preparados utilizando la fibra de alta resistencia, con productos de monofilamentos, tales como cuerdas, redes de pesca, redes de seguridad, redes deportivas, y similares, así como productos a base de lonas, tales como cubiertas, bolsas para armas, tuberías, tiendas de campaña, y similares.

A continuación, la presente invención da a conocer ejemplos preferentes para ilustrar la presente invención. No obstante, los ejemplos siguientes tienen solamente el objetivo de permitir la comprensión de la presente invención, y el alcance de la presente invención no está limitado a los mismos.

50 < EJEMPLOS >

<PREPARACIÓN DE PRECURSOR DE CATALIZADOR >**<Ejemplo de preparación 1> Preparación del catalizador metaloceno - Síntesis de [tBu-O-(CH₂)₆-C₅H₄]₂ZrCl₂**

Después de preparar t-butil-O-(CH₂)₆-Cl utilizando 6- clorohexanol de acuerdo con el procedimiento que se da a conocer en la literatura (Tetrahedron Lett. 2951 (1988)), t-butil-O-(CH₂)₆-C₅H₅ fue obtenido al reaccionar NaCp con aquel (rendimiento 60%, p.e. 80°C / 0.1 mmHg). Y, después de disolver t-butil-O-(CH₂)₆-C₅H₅ en THF a -78°C, añadiendo lentamente n-butil litio (n-BuLi) al mismo, y elevando la temperatura a temperatura ambiente, se dejó reaccionar durante 8 horas. La solución de sal de litio reaccionada, se añadió lentamente a la solución en suspensión de ZrCl₄(THF)₂(1,70g, 4,50 mmol)/THF (30ml) a -78°C, y se hizo reaccionar adicionalmente a temperatura ambiente durante 6 horas. Todo el material volátil fue secado en vacío, y el producto fue filtrado después de añadir disolvente hexano al material líquido aceitoso obtenido. La solución filtrada fue secada en vacío y se añadió hexano a la misma y se provocaron precipitados a baja temperatura (-20°C). Los precipitados obtenidos fueron filtrados a baja temperatura, y el compuesto [tBu-O-(CH₂)₆-C₅H₄]₂ZrCl₂ y se obtuvo el compuesto en forma de sólido de color blanco (rendimiento 92%).

¹H NMR(300MHz, CDCl₃): 6,28 (t, J = 2,6Hz, 2H), 6,19(t, J= 2,6Hz, 2H), 3,31(t, 6,6Hz, 2H), 2,62(t, J =8Hz), 1,7 - 1,3(m, 6H), 1, 17(s, 9H).

¹³C NMR(CDCl₃): 135,09, 116,66, 112,28, 72,42, 61,52, 30,66, 30,61, 30,14, 298,18, 27,28, 26,00.

<Ejemplo de preparación 2> Preparación del catalizador metaloceno - Síntesis de [CH₃(CH₂)₃-C₅H₄]₂ZrCl₂

Después de preparar n-BuCp a partir de n-butilcloruro y NaCp, se obtuvo [CH₃(CH₂)₃-C₅H₄]₂ZrCl₂ al hacer reaccionar ZrCl₄(THF)₂ a aquel (rendimiento 50%).

<Ejemplo de preparación 3> Preparación del catalizador metaloceno - Síntesis de [metil(6-t-butoxihexil)silil(n⁵-tetrametilCp)(t-Butilamido)]TiCl₂

Después de añadir 50g de Mg(s) a un reactor de 10L, se añadieron 300mL de THF a aquel. Después de añadir 0,5g de I₂, la temperatura del reactor se mantuvo a 50 °C. Después de estabilizar la temperatura del reactor, se añadieron 250g de cloruro de 6-t-butoxihexilo al reactor con una velocidad de alimentación de 5 mL/min utilizando una bomba de alimentación. Se observó que la temperatura del reactor se elevó a 4 ~ 5 °C al añadir el cloruro de 6-t-butoxihexilo. La solución fue agitada durante 12 horas añadiendo de manera continuada cloruro de 6-t-butoxihexilo a la misma. Después de la reacción durante 12 horas, se obtuvo la solución de la reacción de color negro. Después de tomar los 2mL de la solución preparada de color negro y obtener la capa orgánica añadiendo agua a la misma, se confirmó el 6-t-butoxihexano mediante ¹H-NMR, y se dedujo del 6-t-butoxihexano que la reacción de Grignard había tenido lugar de manera apropiada. A continuación, se sintetizó el cloruro de 6-t-butoxihexil magnesio.

Después de añadir 500g de MeSiCl₃ y 1L de THF al reactor, la temperatura del reactor se enfrió a -20 °C. Se añadieron 560g del 6-t-butoxihexil magnesio al reactor con una velocidad de alimentación de 5 mL/min utilizando una bomba de alimentación. Después de haber terminado la alimentación del reactivo de Grignard, se agitó durante 12 horas elevando la temperatura del reactor lentamente a temperatura ambiente. Después de la reacción de 12 horas, se confirmó que se había formado una sal de MgCl₂ de color blanco. La solución para filtrado fue obtenida añadiendo 4L de hexano a la misma y haciéndola pasar a través de un dispositivo de laboratorio de filtrado a presión con eliminación de agua (Labdori, HAN KANG NENG. CO., LTD.) para eliminar las sales. Después de añadir la solución filtrada al reactor el líquido de color amarillo se obtuvo eliminando hexano a 70 °C. El líquido obtenido se pudo identificar como compuesto de metil(6-t-butoxihexil)diclorosilano a través de ¹H-NMR.

¹H-NMR(CDCl₃): 3,3(t, 2H), 1,5(m, 3H), 1,3(m, 5H), 1,2(s, 9H), 1,1 (m, 2H), 0,7(s, 3H).

Después de añadir 1,2 moles (150g) de tetrametilciclopentadieno y 2,4L de THF al reactor, la temperatura del reactor fue enfriada a -20 °C. Se añadieron 480 mL de n-BuLi al reactor con una velocidad de alimentación de 5 mL/min utilizando una bomba de alimentación. Después de la adición de n-BuLi, la solución fue agitada durante 12 horas, aumentando la temperatura del reactor lentamente a temperatura ambiente. Después de la reacción de 12 horas se añadió rápidamente al reactor un equivalente de metil(6-t-butoxihexil)diclorosilano (326g, 350mL). Después de agitar el mismo durante 12 horas elevando la temperatura del reactor lentamente a temperatura ambiente, se enfrió la temperatura del reactor a 0 °C y se añadieron a la misma 2 equivalentes de t-BuNH₂. La temperatura del reactor fue elevada lentamente hasta temperatura ambiente con agitación de la misma durante 12 horas. Después de la reacción de 12 horas, se eliminó el THF y se añadieron 4L de hexano, y la solución filtrada de la que se habían eliminado las sales pudo ser obtenida a través del Labdori. Después de añadir la solución filtrada al reactor, nuevamente se obtuvo un líquido de color amarillo pálido, eliminando el hexano a 70 °C. El líquido de color amarillo

obtenido pudo ser identificado como compuesto de metil(6-t-butoxihexil)(tetrametilCpH)t-butilaminosilano a través de $^1\text{H-NMR}$.

Se añadió con rapidez $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (10mmol) a la sal de dilitio del ligando a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, que fue sintetizado en solución de THF a partir de n-BuLi y ligando de dimetil(tetrametilCpH)t-butilaminosilano. La solución de reacción fue agitada durante 12 horas aumentando la temperatura desde $-78\text{ }^\circ\text{C}$ a temperatura ambiente. Después de agitar durante 12 horas, se añadió a la solución de reacción a temperatura ambiente un equivalente de PbCl_2 (10mmol) y se obtuvo una solución de color azul oscuro. Después de eliminar THF de la solución de reacción preparada, se añadió hexano a la misma y se filtró el producto. Después de eliminar el hexano de la solución de filtrado, se identificó a través de $^1\text{H-NMR}$ que se había preparado el deseado compuesto [metil(6-t-butoxihexil)silil(η^5 -tetrametilCp)(t-butilamido)] TiCl_2 .

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 3,3(s, 4H), 2,2(s, 6H), 2,1(s, 6H), 1,8 ~ 0,8(m), 1,4(s, 9H), 1,2(s, 9H), 0,7(s, 3H)

<PREPARACIÓN DE CATALIZADOR SOPORTADO>

<Ejemplo de preparación 4> Preparación del catalizador metaloceno soportado (1)

Se deshidrató sílice (producto de Grace Davison Co., XPO 2412) en estado de vacío a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 horas. 1,0 g de sílice fue introducido en un reactor de cristal, y se añadió al mismo 10 mL de tolueno. Se añadió a la misma 5mL de una solución de metilaluminoxano (MAO)/tolueno a 10% en peso y se hizo reaccionar a $40\text{ }^\circ\text{C}$ con agitación suave de la misma. Después de ello, se lavó con una cantidad suficiente de tolueno para eliminar el compuesto de aluminio no reaccionado y el tolueno restante fue eliminado por decompresión a $50\text{ }^\circ\text{C}$. Después de alimentar 10 mL de tolueno nuevamente, se añadieron 50mg del compuesto metaloceno sintetizado en el anterior ejemplo de preparación 1 y se disolvió en tolueno, haciendo reaccionar durante 1 hora. Después de terminar la reacción y de terminar la agitación, se eliminó la capa de tolueno separada y el resto fue lavado una vez con una solución de 20 mL de tolueno. Después de ello, la solución fue eliminada mediante filtrado y el resto fue lavado dos veces con tolueno y secado por decompresión obteniendo un polvo sólido.

<Ejemplo de preparación 5> Preparación del catalizador metaloceno soportado (2)

Se deshidrató sílice (producto de Grace Davison Co., XPO 2412) en estado de vacío a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 horas. Se introdujo 1,0 g de sílice en un reactor de cristal, y se añadieron 10mL de tolueno al mismo. Se añadieron 5mL de metilaluminoxano (MAO)/tolueno al 10% peso y se hizo reaccionar a $40\text{ }^\circ\text{C}$ con agitación lenta. Después de ello, se lavó con una cantidad suficiente de tolueno para eliminar el compuesto de aluminio sin reaccionar y el tolueno restante fue eliminado por decompresión a $50\text{ }^\circ\text{C}$. Después de alimentar 10mL de tolueno nuevamente, se añadieron 50 mg del compuesto metaloceno sintetizado en el anterior ejemplo de preparación 2 y se disolvió en tolueno, y se hizo reaccionar durante 1 hora. Después de haber terminado la reacción y de haber cesado la agitación, se eliminó la capa de tolueno separada y el resto fue lavado una vez con una solución de 20mL de tolueno. Después de ello, la solución fue eliminada a través de filtrado, y el residuo fue lavado tres veces con tolueno y secado por decompresión para obtener un polvo sólido.

<Ejemplo de preparación 6> Preparación del catalizador metaloceno soportado (3)

Se deshidrató sílice (producto de Grace Davison Co., XPO 2412) en estado de vacío a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 horas. Después de introducir 1,0 g de sílice, 10mL de tolueno y 10mL de solución de tolueno en la que se habían disuelto 50mg del compuesto metaloceno seleccionado del ejemplo de preparación 1 anterior, la solución se dejó reaccionar a $90\text{ }^\circ\text{C}$ con agitación de 4 horas. Después de haber terminado la reacción y haber cesado la agitación, se eliminó la capa de tolueno separada, el residuo fue lavado tres veces con 10mL de solución de tolueno, y el tolueno fue eliminado por decompresión, obteniendo un polvo sólido. Se añadieron a este último 5mL de solución de metilaluminoxano (MAO)/tolueno y se dejó reaccionar a $40\text{ }^\circ\text{C}$ con agitación suave. Después de ello, se efectuó un lavado con suficiente cantidad de tolueno para eliminar el compuesto de aluminio no reaccionado, y el tolueno restante fue eliminado por decompresión del mismo a $50\text{ }^\circ\text{C}$. La preparación sólida de este tipo se puede utilizar como catalizador para polimerización de olefina sin otro proceso. Para preparar el catalizador híbrido, se añadió la solución de tolueno en la que se había añadido 50mg del compuesto metaloceno preparado en el ejemplo de preparación 3 al catalizador soportado obtenido anteriormente en el reactor de cristal y se dejó reaccionar a $40\text{ }^\circ\text{C}$ con agitación. Después de ello, se lavó con una cantidad suficiente de tolueno y se secó en vacío obteniendo un polvo sólido. El catalizador final preparado de esta manera, se puede utilizar directamente para la polimerización o se puede utilizar para la prepolimerización que es llevada a cabo a una temperatura ambiente durante 1 hora después de alimentar 30psig de etileno durante 2 minutos.

<Ejemplo de preparación 7> Preparación del catalizador metaloceno soportado (4)

Se deshidrató sílice (producto de Grace Davison Co., XPO 2410) en estado de vacío a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 horas. Se introdujo 1,0 g de sílice en un reactor de cristal, y se añadieron 10 mL de tolueno al mismo, se añadieron 5mL de

metilaluminoxano (MAO)/tolueno al 10 % en peso y la solución se dejó reaccionar a 40 °C con agitación lenta de la misma. Después de ello, el producto fue lavado con suficiente cantidad de tolueno para eliminar el compuesto de aluminio no reaccionado, y el tolueno restante fue eliminado por decompresión a 50 °C. Después de alimentar 10mL de tolueno nuevamente, se añadieron 50mg del compuesto metaloceno sintetizado en el anterior ejemplo de preparación 3, y se disolvieron en tolueno dejando reaccionar durante 1 hora. Después de haber terminado la reacción y la agitación, la capa de tolueno separada fue eliminada y el residuo fue lavado una vez con 20mL con una solución de tolueno. Después de ello, 50mg del compuesto metaloceno sintetizado en el ejemplo de preparación 2, fueron disueltos en tolueno e introducidos nuevamente, dejando reaccionar durante 1 hora. Después de ello, la solución fue eliminada por filtrado y el residuo fue lavado dos veces con hexano y secado por decompresión, obteniendo un sólido en forma de polvo.

<PREPARACIÓN DE COPOLÍMERO DE POLIETILENO Y EVALUACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS>

Se prepararon copolímeros de poliolefina de ejemplos 1 y 4 y ejemplos comparativos 1 a 4, 6, 9, 11 y 12 de acuerdo con la forma habitual con condiciones individuales en el reactor de polimerización utilizando los catalizadores metalocenos soportados preparados anteriormente. Los elementos de evaluación y los métodos de evaluación de los copolímeros de poliolefina son los siguientes.

<Propiedades del material de base>

- 1) Densidad: ASTM D 1505.
- 2) Índice de fusión (MI, 2,16 kg/10min): temperatura de medición 190°C, ASTM D 1238.
- 3) MFRR(MFR₂₀/MFR₂): la proporción de índice de fusión de MFR₂₀ (MI, 21,6kg carga) por MFR₂ (MI, 2,16kg carga).
- 4) Peso molecular, distribución de peso molecular: temperatura de medición 160 °C; peso molecular promedio en número, peso molecular promedio en peso, peso molecular promedio Z fueron medidos utilizando cromatografía de permeación de gel (GPC); la distribución de peso molecular fue representada por la proporción de peso molecular promedio en peso por el peso molecular promedio en número.
- 5) Contenido de comonomero (% en peso): medido utilizando ¹H-NMR.
- 6) Contenido de SCB (EA/1000TC): Contenido de CSB (unidad: ea/1,000C) fue medido utilizando SEC-FTIR (Espectroscopio de Infrarrojos de Transformada de Fourier por Exclusión de Tamaño).

<Propiedades del producto>

- 1) Resistencia a la atracción en el límite de fluencia (kg/cm²), resistencia a la atracción en la rotura (kg/cm²), alargamiento en la rotura (%): medido según la norma ASTM D 638. En este momento, la velocidad de la prueba era de 50 mm/min, y cada una de las muestras fue medida seis veces y se calculó el promedio.
- 2) Proporción de estirado (veces): Existe un proceso de estirado para aumentar la tenacidad cuando se procesa una fibra (filamento o hilo), y la relación de estirado de la fibra es la relación de estirado. La relación de estirado fue medida por la relación (RPM₂/RPM₁) por la velocidad de rotación del rodillo arrollador (RPM₂) por la velocidad de rotación del rodillo de descarga (RPM₁).
- 3) Tenacidad (g/denier): La tenacidad significa la resistencia a la rotura de la fibra y se midió de acuerdo con la norma ASTM D 638. La velocidad de la prueba fue de 200 mm/min, y cada una de las muestras fue medida 6 veces y se calculó el promedio. A efectos de referencia, el denier es una unidad internacional que se utiliza para representar el grosor de la fibra, y 1 denier es lo que tiene el peso específico de un gramo por la longitud estándar de 9,000 m.

<Procesabilidad del producto>

- 1) Presión de fusión de la resina (bar): Se llevó a cabo una prueba de extrusión en las condiciones de 240 ~ 280 °C (Perfil de temperatura (°C): 240/260/270/280, husillo RPM: 40) utilizando un extrusionador de husillo único Haake (19 pi, L/D =25). Cuando la resina fue extrusionada en forma de gránulos en dichas condiciones de proceso, la presión de fusión de la resina generada en la parte de extrusión fue medida.
- 2) Cantidad de extrusión (kg/hora): Se llevó a cabo una prueba de extrusión en las condiciones de 240 ~ 280 °C (Perfil de temperatura (°C): 240/260/270/280, husillo RPM: 40) utilizando un extrusionador de husillo único Haake (19

pi, L/D =25). Cuando la resina fue extrusionada en pastillas en dichas condiciones de proceso, se midió el peso de la resina extrusionada por hora.

<Ejemplo 1>

(no corresponde a la invención)

- 5 El catalizador metaloceno soportado (1) obtenido a partir del ejemplo de preparación 4, fue introducido en un proceso de polimerización en emulsión de bucle simple y el polietileno fue preparado de acuerdo con los métodos habituales. Se homopolimerizó sin utilizar comonomero. Se añadieron 750ppm de antioxidante primario (Irganox 1010, CIBA Co., Ltd.), 1500ppm de antioxidante secundario (Irgados 168, CIBA Co., Ltd) y 3000ppm de co-ayudante de proceso (SC110, Ca-St, DOOBON Inc.) al polímero de polietileno obtenido, y se redujo a gránulos a una temperatura de extrusión de 170 ~ 220 °C utilizando un extrusionador gemelo (W&P Twin Screw Extruder, 75 pi, L/D = 36). La prueba de extrusión para la capacidad de proceso de la resina fue llevada a cabo en condiciones de 240 ~ 280 °C (Perfil de temperatura (°C): 240/260/270/280) utilizando un extrusionador de usillo único Haake (19 pi, L/D =25). Además de ello, se extrusionó en filamentos con la temperatura de extrusión de 240 ~ 280 °C (Perfil de temperatura (°C): 240/260/270/280), utilizando un extrusionador único (EM Korea Co. Ltd., Monofilament M/C, 90 pi, L/D = 30) para cumplir con la norma de 800 denier. Las propiedades del material base y las propiedades del producto del polímero de polietileno fueron medidas de acuerdo con los métodos de evaluación de los ejemplos y los resultados se relacionan en las tablas 2 y 3.

<Ejemplo 4>

- 20 El catalizar metaloceno soportado (4) obtenido del ejemplo de preparación 7 fue introducido en un proceso de polimerización en emulsión de bucle único y el polietileno de alta densidad fue preparada de acuerdo con los métodos habituales. Se homopolimerizó sin utilizar comonomero. Las evaluaciones en base a las propiedades del material y a las propiedades del producto, y a la capacidad de proceso del producto del polímero de polietileno obtenido se llevaron a cabo de acuerdo con el mismo procedimiento del ejemplo 1 y los resultados de la evaluación de las características que se han relacionado en las tablas 2 y 3.

25 <Ejemplo comparativo 1>

- Se introdujo catalizador Ziegler-Natta ($TiCl_4/MgCl_2$) en un proceso de polimerización en emulsión de 2 etapas de tipo continuo y el polietileno de alta densidad fue preparado de acuerdo con los métodos habituales. Se utilizó 1-Buteno como comonomero. Las evaluaciones de las propiedades del material base y las propiedades del producto, así como la procesabilidad del producto y del polímero de polietileno obtenido se llevaron a cabo de acuerdo con el mismo método del ejemplo 1, y los resultados de la evaluación de las características se relacionan en las tablas 2 y 3.

<Ejemplo comparativo 2>

- 35 Se introdujo catalizador Ziegler-Natta ($TiCl_4/MgCl_2$) en un proceso de polimerización de fase única de gas y el polietileno de alta densidad fue preparado de acuerdo con los métodos habituales. Se utilizó 1-Buteno como comonomero. Las evaluaciones de las propiedades del material base y las propiedades del producto, así como la procesabilidad del producto y del polímero de polietileno obtenido se llevaron a cabo de acuerdo con el mismo método del ejemplo 1, y los resultados de la evaluación de las características se relacionan en las tablas 2 y 3.

<Ejemplo comparativo 3>

- 40 Se introdujo catalizador de cromo ($Cr_2O_3/TiO_2/SiO_2$) en un proceso de polimerización en emulsión de bucle único y el polietileno de alta densidad fue preparado de acuerdo con los métodos habituales. Se utilizó 1-Hexeno como comonomero. Las evaluaciones de las propiedades del material base y las propiedades del producto, así como la procesabilidad del producto y del polímero de polietileno obtenido se llevaron a cabo de acuerdo con el mismo método del ejemplo 1, y los resultados de la evaluación de las características se relacionan en las tablas 2 y 3.

<Ejemplo comparativo 4>

- 45 Se introdujo catalizador de cromo ($Cr_2O_3/TiO_2/SiO_2$) en un proceso de polimerización en emulsión de bucle único y el polietileno de alta densidad fue preparado de acuerdo con los métodos habituales. Se homopolimerizó sin utilizar comonomeros. Las evaluaciones de las propiedades del material base y las propiedades del producto, así como la procesabilidad del producto y del polímero de polietileno obtenido se llevaron a cabo de acuerdo con el mismo método del ejemplo 1, y los resultados de la evaluación de las características se relacionan en las tablas 2 y 3.

<Ejemplo comparativo 6>

5 Catalizadores metallocenos soportados existentes, es decir, catalizador de dicloruro de circonio bis(n-butilciclopentadienilo) (n-BuCp)₂ZrCl₂) y co-catalizador (MAO) de metilaluminoxano fueron soportados sobre sílice e introducidos en un proceso de polimerización por emulsión en bucle y el polietileno de alta tensión fue preparado de acuerdo con los métodos habituales. Se homopolimerizó sin utilizar un comonómero. Las evaluaciones de las propiedades del material base y las propiedades del producto, así como la procesabilidad del producto y del polímero de polietileno obtenido se llevaron a cabo de acuerdo con el mismo método del ejemplo 1, y los resultados de la evaluación de las características se relacionan en las tablas 2 y 3.

<Ejemplo comparativo 9>

10 El catalizador metalloceno soportado (4) obtenido en el ejemplo de preparación 7 fue introducido en un proceso de polimerización de fase líquida única y, el polietileno de alta densidad fue preparado de acuerdo con los métodos habituales. Se utilizó 1-Octeno como comonómero. Las evaluaciones de las propiedades del material base y las propiedades del producto, así como la procesabilidad del producto y del polímero de polietileno obtenido se llevaron a cabo de acuerdo con el mismo método del ejemplo 1, y los resultados de la evaluación de las características se relacionan en las tablas 2 y 3.

<Ejemplo comparativo 11>

20 El catalizador metalloceno soportado (3) obtenido en el ejemplo de preparación 6, fue introducido en un proceso único de polimerización en emulsión y, el polietileno de alta densidad fue preparado de acuerdo con los métodos habituales. Se homopolimerizó sin utilizar comonómero. Las evaluaciones de las propiedades del material base y las propiedades del producto, así como la procesabilidad del producto y del polímero de polietileno obtenido se llevaron a cabo de acuerdo con el mismo método del ejemplo 1, y los resultados de la evaluación de las características se relacionan en las tablas 2 y 3.

<Ejemplo comparativo 12>

25 El catalizador metalloceno soportado (1) obtenido en el ejemplo de preparación 4, fue introducido en un proceso único de polimerización continuo en emulsión de dos etapas y, el polietileno de alta densidad fue preparado de acuerdo con los métodos habituales. Se homopolimerizó sin utilizar comonómero. Las evaluaciones de las propiedades del material base y las propiedades del producto, así como la procesabilidad del producto y del polímero de polietileno obtenido se llevaron a cabo de acuerdo con el mismo método del ejemplo 1, y los resultados de la evaluación de las características se relacionan en las tablas 2 y 3.

30 **[Tabla 1]**

	Catalizador utilizado	Proceso de polimerización	Comonómero
Ejemplo 1	Catalizador metalloceno soportado que no corresponde a la invención (1)	Emulsión en bucle	-
Ejemplo 4	Catalizador metalloceno soportado (4)	Emulsión en bucle	-
Ejemplo comparativo 1	Catalizador Ziegler-Natta	Emulsión	1-Buteno
Ejemplo comparativo 2	Catalizador Ziegler-Natta	Fase gaseosa	1-Buteno
Ejemplo comparativo 3	Catalizador de cromo	Emulsión en bucle	1-Hexeno
Ejemplo comparativo 4	Catalizador de cromo	Emulsión en bucle	-
Ejemplo comparativo 6	Catalizador metalloceno soportado	Emulsión	-
Ejemplo comparativo 9	Catalizador metalloceno soportado (4)	Fase líquida	1-Octeno
Ejemplo comparativo 11	Catalizador metalloceno soportado (3)	Emulsión	-
	Catalizador utilizado	Proceso de polimerización	Comonómero
Ejemplo comparativo 12	Catalizador metalloceno soportado (1)	Emulsión	-

[Tabla 2]

	Densidad (g/cm ³)	MI (2.16 kg)	MFR R	PDI (Mw/Mn)	Mw	Mn	Contenido de comonomero (%peso)	Contenido de SBC (EA/1000TC)
Ejemplo 1	0,0501 No corresponde a la invención	0,50	17	2,45	123,40	50,40 0	-	-
Ejemplo 4	0,9550	0,50	28	3,50	142,10 0	39,50 0	-	-
Ejemplo comparativo 1	0,9503	0,72	50	7,18	127,50 0	17,80 0	1,3	3,2
Ejemplo comparativo 2	0,9562	0,82	53	7,43	118,50 0	15,90 0	0,9	2,1
Ejemplo comparativo 3	0,9507	0,84	67	11,48	115,40 0	10,10 0	1,4	2,3
Ejemplo comparativo 4	0,9630	0,67	110	15,2	135,00 0	8,900	-	-
Ejemplo comparativo 6	0,9500	1,02	14	2,20	94,000	42,72 7	-	-
Ejemplo comparativo 9	0,9460	0,54	29	3,71	140,20 0	37,80 0	1,5	1,6
Ejemplo comparativo 11	0,9592	0,67	46	5,59	130,60 0	23,40 0	-	-
Ejemplo comparativo 12	0,9601	0,59	48	6,76	140,90 0	20,80 0	-	-

[Tabla 3]

Clasificación	Propiedades de la resina			Propiedades del producto de fibra		Capacidad de proceso	
	Resistencia a la atracción en el punto de fluencia (kg/cm ²)	Resistencia a la atracción a la ruptura (kg/cm ²)	Alargamiento a la rotura (5)	Proporción de estirado (múltiplo)	Tenacidad (gf/denier)	Cantidad extrudida (kg/hr)	Presión de fusión de la resina (bar)
Ejemplo 1 No corresponde a la invención	258	>380	>1100	13,0	9,1	16,0	80,9
Ejemplo 4	300	>400	>1100	11,5	9,3	19,0	68,7
Ejemplo comparativo 1	263	340	800	7,5	4,5	26,0	46,0
Ejemplo comparativo 2	300	330	700	7,0	4,0	26,6	44,0
Ejemplo comparativo 3	265	340	640	6,5	3,5	27,9	40,7
Ejemplo comparativo 4	320	360	610	6,0	4,0	29,4	35,1
Ejemplo comparativo 6	255	>380	>1100	10,0	6,2	12,6	98,7
Ejemplo comparativo 9	248	>370	>1000	11,0	7,7	21,0	67,1
Ejemplo comparativo 11	308	380	720	9,5	6,4	25,1	55,2
Ejemplo comparativo 12	311	340	700	8,5	5,2	26,5	50,0

- 5 Tal como es conocido por las tablas 1-3, el polímero de polietileno obtenido en el ejemplo 1, fue preparado utilizando el catalizador metaloceno soportado único y su distribución de peso molecular es muy estrecho, y la relación de estirado del producto de fibra es muy grande y la tenacidad es excelente de acuerdo con ello. No obstante, tiene la característica de baja densidad aunque es un producto homopolímero porque tiene una porción molecular pequeña de bajo peso molecular debido a la estrechez de distribución de peso molecular. A pesar de ello,
- 10 tiene una elevada característica de estirado debido a la distribución de peso molecular muy estrecha, mostrando una tenacidad algo baja en comparación con los productos de alta densidad del ejemplo 4. Incidentalmente, puede ser algo inferior en cuanto a capacidad de proceso y productividad porque tiene una distribución molecular estrecha, bajo índice de fusión, y baja proporción de flujo en fusión.

- 5 El polímero de polietileno obtenido en el ejemplo 4, fue preparado utilizando el catalizador metalloceno soportado híbrido (4) del ejemplo de preparación 7 y tiene una distribución estrecha de peso molecular, y característica de alta densidad y, por lo tanto, la relación de estirado y la tenacidad son excelentes. Además, la distribución de peso molecular y el peso molecular promedio en peso se encuentran dentro del rango apropiado y, por lo tanto, presenta la ventaja de mantener la elevada tenacidad y favorable capacidad de proceso. Dado que la distribución de peso molecular es relativamente más amplia que el ejemplo 1 y que aumenta la parte de bajo peso molecular, es posible preparar el polímero de alta densidad por homopolimerización y la tenacidad se puede incrementar por la elevada densidad. No obstante, tal como se ha mostrado en los ejemplos comparativos 11-12, cuando la distribución de peso molecular se hace más amplia el polímero de mayor densidad puede ser preparado por homopolimerización, pero es inevitable la disminución de tenacidad debido a la disminución de la proporción de estirado porque el rango del peso molecular es demasiado amplio. El producto del ejemplo 4 está situado en el rango óptimo de distribución de peso molecular, peso molecular, y densidad y, por lo tanto puede demostrar características mecánicas, capacidad de proceso, y productividad superiores al mismo tiempo.
- 15 El copolímero de polietileno del ejemplo comparativo 1, fue preparado usando catalizador Ziegler-Natta en el proceso de polimerización en emulsión de tipo continuo de 2 etapas, y tiene una densidad relativamente baja porque tiene una distribución amplia de peso molecular y utiliza 1-Buteno como comonómero. A causa de dichas especificaciones del producto, tienen la desventaja de que la proporción de estirado y la tenacidad de la fibra son inferiores a los ejemplos.
- 20 El copolímero de polietileno del ejemplo comparativo 2, fue preparado usando catalizador Ziegler-Natta en el proceso de fase gaseosa única, teniendo la desventaja de que la proporción de estirado y la tenacidad de la fibra son inferiores debido a la amplia distribución de peso molecular.
- 25 El copolímero de polietileno del ejemplo comparativo 3, fue preparado utilizando el catalizador de cromo en el proceso de polimerización por emulsión en bucle, y tiene una amplia distribución de peso molecular. De modo general, se ha conocido ampliamente que el polietileno preparado por el catalizador de cromo puede conseguir una distribución muy amplia de peso molecular incluso con un reactor único, y muestra excelente capacidad de proceso. No obstante, dicha distribución de peso molecular amplia actúa como causa de la disminución de la relación de estirado y tenacidad de la fibra.
- 30 El copolímero de polietileno del ejemplo comparativo 4, fue preparado utilizando el catalizador de cromo en el proceso de polimerización en emulsión en bucle único, y tiene un producto homopolímero sin utilizar un comonómero. Puede conseguir fácilmente una elevada densidad debido a la amplia distribución de peso molecular, pero comporta la desventaja de disminuir la proporción de estirado y la tenacidad de la fibra.
- 35 El copolímero de polietileno del ejemplo comparativo 6, fue preparado utilizando el catalizador metalloceno soportado en el proceso de polimerización por emulsión en bucle, y tiene una distribución de peso molecular extremadamente estrecha. A causa de dicha distribución de peso molecular extremadamente estrecha, la capacidad de proceso y el rendimiento de la extrusión son muy inferiores y presenta un elevado riesgo de rotura de fibras en el proceso de estirado, a causa de que se presenta fuerte rotura en fusión durante el proceso de extrusión. A causa de dicha inferior capacidad de proceso, es difícil conseguir una proporción elevada de estirado y la tenacidad disminuye también por la disminución en la proporción de estirado. Además, aunque sea un producto homopolímero, existe limitación para conseguir elevada densidad debido a la estrecha distribución de peso molecular. Por lo tanto, tiene especificaciones de producto muy poco apropiadas para productos de fibra a causa de la capacidad de proceso inferior y de la limitación de las propiedades mecánicas que se desprenden de ello.
- 40 El copolímero de polietileno obtenido a partir de ejemplo comparativo 9, fue preparado utilizando 1-Octeno como comonómero y la tenacidad de la fibra es relativamente reducida.
- 45 Los polímeros de polietileno obtenidos a partir del ejemplo comparativo 11, fueron preparados utilizando el catalizador metalloceno soportado híbrido (3) del ejemplo de preparación 6 y, pueden ser relativamente superiores en capacidad de proceso y productividad a causa de que sus distribuciones de pesos moleculares son amplias y los flujos en fusión son grandes en comparación con los ejemplos 1 y 4. No obstante, el producto con mayor rango de densidades puede ser preparado en homopolimerización dado que la distribución de pesos moleculares es más amplia, pero existe la tendencia a la disminución de la tenacidad de las fibras debido a la disminución de la proporción de estirado.
- 50 Los polímeros de polietileno obtenido a partir del ejemplo comparativo 12, fueron preparados introduciendo el catalizador metalloceno soportado único en el proceso de polimerización en emulsión continua de 2 etapas, su distribución de pesos moleculares es amplia y la densidad del producto homopolímero es elevada en comparación con los productos que tienen una distribución más estrecha de peso molecular, pudiendo ser superior en capacidad
- 55

ES 2 567 460 T3

de proceso porque distribución de peso molecular es amplia, pero muestra proporción de estirado y tenacidad de fibra inferiores a pesar de la elevada densidad.

REIVINDICACIONES

1. Utilización para la preparación de una fibra de un homopolímero de etileno, en el que:

1) la densidad es de 0,948 ~ 0,958 g/cm³

medido de acuerdo con la norma ASTM D 1505

5 2) el índice de fusión (MI; 190 °C, 2,16kg) es 0,4 ~ 1,5 g/10min,

medido de acuerdo con la norma ASTM D 1238

3) el índice de polidispersión (PDI; Mw/Mn) es 2 ~ 5,

4) el peso molecular promedio en peso del polímero basado en olefina es de 100,000 ~ 200,000 medido por GPC, tal como se describe en la sección experimental de la descripción, y

10 5) la proporción de flujo en fusión (MFRR) del homopolímero de etileno es 20 ~ 40, en el que la tenacidad de la fibra es 9 ~ 12 gf/denier, medida de acuerdo con la norma ASTM D 638, y la proporción de estirado de la fibra, tal como se describe en la sección experimental de la descripción, es de 7 ~ 14.

2. Utilización, según la reivindicación 1 que el índice de fusión (MI; 190 °C, 2,16kg) del homopolímero de etileno es de 0,4 ~ 1 g/10min, y el índice de polidispersidad (PDI; Mw/Mn) del homopolímero de etileno es de 3 ~ 5.

15 3. Procedimiento para la preparación del homopolímero de etileno según la reivindicación 1, que comprende la etapa de polimerización de un etileno en presencia de un catalizador metaloceno soportado,

en el que el catalizador metaloceno soportado comprende como mínimo, un catalizador metaloceno seleccionado del grupo que consiste en las fórmulas químicas 1 a 4 soportadas en un material de soporte:

[Fórmula química 1]

20 $(CpR1)_n(Cp'R2)MQ_{3-n}$

en la fórmula química 1,

M es un metal de transición del grupo 4;

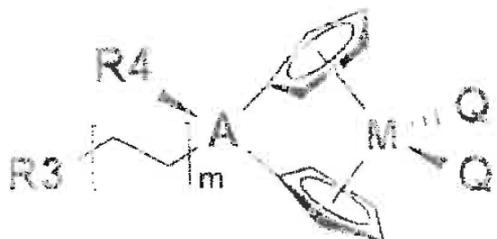
25 Cp y Cp' son iguales o diferentes entre sí, y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en radicales de ciclopentadienilo, indenilo, 4,5,6,7-tetahidro-1-indenilo, y fluorenilo, y estos pueden estar substituidos por un hidrocarburo C₁-C₂₀;

R1 y R2 son iguales o diferentes entre sí, e independientemente pueden ser hidrogeno; un C₁-C₂₀ alquilo; un C₁-C₁₀ alcoxi; un C₆-C₂₀ arilo; un C₆-C₁₀ ariloxi; un C₂-C₂₀ alquenilo; un C₇-C₄₀ alquilarilo; un C₇-C₄₀ arilalquilo; un C₈-C₄₀ arilalquenilo; o un C₂-C₁₀ alquinilo;

30 Q es un átomo de halógeno; un C₁-C₂₀ alquilo; un C₂-C₁₀ alquenilo; un C₇-C₄₀ alquilarilo; un C₇-C₄₀ arilalquilo; un C₆-C₂₀ arilo; un alquilideno C₁-C₂₀ substituido o no substituido; un grupo amino substituido o no substituido; un C₂-C₂₀ alquilalcoxi; o un C₇-C₄₀ arilalcoxi; y

n es 1 o 0,

[Fórmula química 2]



en la fórmula química 2,

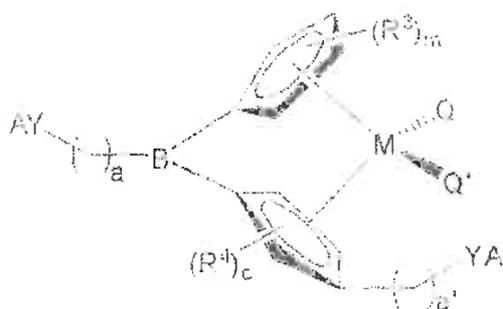
M es un metal de transición del grupo 4;

- 5 R3 y R4 son iguales o diferentes entre sí, e independientemente pueden ser hidrogeno; un C₁-C₂₀ alquilo; un C₂-C₂₀ alqueno; un C₆-C₂₀ arilo; un C₇-C₄₀ alquilarilo; un C₇-C₄₀ arilalquilo; un C₁-C₂₀ alquilsililo; o un C₆-C₂₀ arilsilil, metoximetilo, t-butoximetilo, tetrahidropirano, tetrahidrofuranilo, 1-etoxietilo, 1-metil-1-metoxietilo, o t-butilo;

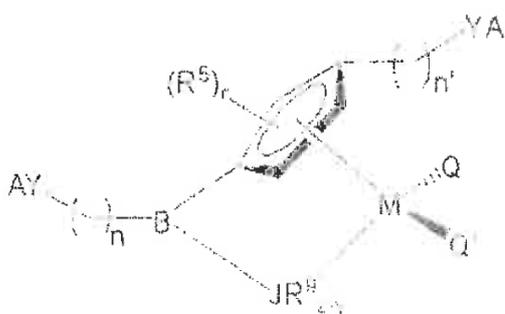
A es, como mínimo, un grupo seleccionado entre los grupos que consisten en C₂-C₄ alqueno; un C₁-C₄ alquil silicio o germanio; y un C₁-C₄ alquil fosfino o amina;

- 10 Q son iguales o diferentes entre sí, e independientemente un átomo de halógeno; un grupo C₁-C₂₀ alquilo, un C₂-C₁₀ alqueno; un C₇-C₄₀ alquilarilo; un C₇-C₄₀ arilalquilo; un C₆-C₂₀ arilo; un C₁-C₂₀ alquilideno sustituido o no sustituido; un grupo amino sustituido o no sustituido; un grupo C₂-C₂₀ alquilalcoxi; o un grupo C₇-C₄₀ arilalcoxi; y m es un entero de 0 a 10.

[Fórmula química 3]



- 15 [Fórmula química 4]



en las fórmulas químicas 3 y 4,

M es un metal de transición del grupo 4 de la tabla periódica;

R^3 , R^4 y R^5 son iguales o diferentes entre sí, e independientemente un radical C_1-C_{20} alquilo, un radical C_2-C_{20} alqueno, un radical C_3-C_{30} cicloalquilo, un radical C_6-C_{30} arilo, un radical C_7-C_{30} alquilarilo, un radical C_7-C_{30} arilalquilo, o un radical C_8-C_{30} arilalqueno;

5 Q y Q' son iguales o diferentes entre sí, e independientemente un radical halógeno, un radical C_1-C_{20} alquilo, un radical C_2-C_{10} alqueno, un radical C_6-C_{30} arilo, un radical C_1-C_{30} alquilarilo, o un radical C_7-C_{30} arilalquilo, y Q y Q' pueden formar un anillo de hidrocarburo C_1-C_{20} conjuntamente;

B es un radical C_1-C_4 alqueno, dialquil silicona, germanio, alquil fosfino, o amina, que es un puente para conectar dos ligandos basados en ciclopentadieno o un ligando basado en ciclopentadieno y JR^9_{z-y} por enlaces covalentes.

10 R^9 es un radical hidrógeno, un radical C_1-C_{20} alquilo, un radical C_2-C_{20} alqueno, un radical C_6-C_{30} arilo, un radical C_7-C_{30} alquilarilo, o un radical C_7-C_{30} arilalquilo;

J es un elemento del grupo 15 o del grupo 16 de la tabla periódica;

z es un número de oxidación del elemento J;

y es un número de enlace del elemento J;

a, a', n, y n' son iguales o diferentes entre sí, e independientemente enteros positivos superiores a 0;

15 m es un entero de 0 ~ 3;

o es un entero de 0 ~ 2;

r es un entero de 0 ~ 2;

Y representa un hetero átomo de O, S, N o P; y

A representa hidrógeno, o un radical C_1-C_{10} alquilo;

20 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el catalizador metalloceno soportado es un catalizador soportado híbrido en el que dos o más catalizadores metalloceno diferentes están soportados sobre un material de soporte.

25 5. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el catalizador metalloceno soportado comprende además un compuesto seleccionado del grupo que consiste en los compuestos catalizadores representados en las fórmulas químicas 7 a 9:

[Fórmula química 7]

$-[Al(R8)-O]_n$

en la Fórmula química 7,

30 R8 son iguales o diferentes entre sí, e independientemente pueden ser un halógeno; un hidrocarburo C_1-C_{20} ; o un hidrocarburo C_1-C_{20} substituido halógeno; y

n es un entero de valor 2 o más;

[Fórmula química 8]

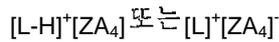
$D(R8)_3$

en la Fórmula química 8,

35 R8 es igual que en la Fórmula química 7; y

D es aluminio o boro;

[Fórmula química 9]



En la Fórmula química 9,

L es un ácido de Lewis neutro o catiónico;

H es un átomo de hidrógeno;

5 Z es un elemento del grupo 13; y

A son iguales o diferentes entre sí, e independientemente un grupo C₆-C₂₀ arilo o un grupo C₁-C₂₀ alquilo del que, como mínimo, un átomo de hidrógeno está substituido por un halógeno, un hidrocarburo C₁-C₂₀, alcoxi, o fenoxi.

10 6. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la polimerización de etileno es llevada a cabo utilizando un reactor seleccionado entre el grupo que consiste en un reactor de polimerización en emulsión continuo, un reactor en emulsión de bucle, un reactor de fase gaseosa, y un reactor de fase líquida solos o en combinación de dos o más de iguales o distintos reactores.

7. Una fibra que comprende el homopolímero de etileno según la reivindicación 1.

8. Fibra según la reivindicación 7 en la que la tenacidad de la fibra es 9 ~ 12 gf/denier y la proporción de estirado es de 7 ~ 14 veces.

15 9. Fibra según la reivindicación 7 en la que la tenacidad de la fibra es 9 ~ 11 gf/denier y la proporción de estirado es de 9 ~ 13 veces.

10. Procedimiento para la preparación de una fibra, utilizando una composición de resina que comprende el homopolímero de etileno según la reivindicación 1, e incluyendo la etapa de proceso de extrusión mediante un extrusionador.

20 11. Producto que comprende la fibra según la reivindicación 7.

12. Producto según la reivindicación 11, que es un producto monofilamento, o un producto de lona.