

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 963**

51 Int. Cl.:

<b>D01F 6/04</b>	(2006.01)
<b>D01F 6/30</b>	(2006.01)
<b>D01F 6/46</b>	(2006.01)
<b>E01C 13/08</b>	(2006.01)
<b>C08F 210/16</b>	(2006.01)
<b>C08L 23/08</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.04.2011 PCT/EP2011/056449**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.11.2011 WO11134897**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2011 E 11715557 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 2563957**

54 Título: **Filamento o fibra de polímero**

30 Prioridad:

**06.08.2010 US 401038 P**  
**30.04.2010 EP 10161540**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.04.2018**

73 Titular/es:

**BASELL POLYOLEFINE GMBH (100.0%)**  
**Brühler Strasse 60**  
**50389 Wesseling, DE**

72 Inventor/es:

**PERDOMI, GIANNI;**  
**FANTINEL, FABIANA;**  
**VANZINI, ROBERTO;**  
**MIHAN, SHAHRAM y**  
**DE PALO, ROBERTO**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 665 963 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**

Filamento o fibra de polímero.

5 La presente invención se refiere a un filamento o fibra de polímero, en particular un filamento de polímero particularmente adecuado para producir césped artificial.

10 El término "filamento" se usa en la definición de la presente invención para hacer una distinción con respecto a las fibras normalmente usadas para aplicaciones de telas y alfombras. De hecho, se conoce, como se explica por ejemplo en el documento WO2005/005730, que las hebras con denier pesado, a menudo denominadas "filamentos", se requieren para preparar estructuras de césped artificial. Por lo tanto los filamentos de acuerdo con la invención, también denominados, por dichas razones, "filamentos de césped artificial", están caracterizados preferiblemente por un título de al menos 20 dTex.

15 Para producir la estructura de césped artificial final, los filamentos normalmente se fijan a un sustrato de respaldo.

El césped artificial obtenido de este modo se usa principalmente para sustituir el césped natural, en particular en campos deportivos.

20 Como se explica en el documento WO2009/101124, para dichas aplicaciones así como para otras aplicaciones de filamentos de césped artificial, propiedades importantes y altamente deseables son resistencia al estrés y desgaste mecánico, suavidad y resistencia a la luz UV. En particular, altos valores de suavidad y resistencia a la luz UV se logran en general al usar materiales de polietileno como componente de poliolefina del filamento o fibra.

25 Los materiales de polietileno descritos en dicho documento se producen al usar catalizadores de metaloceno en polimerización y alcanzar propiedades valiosas en términos de tenacidad y elongación a la rotura. En particular, los valores más altos de elongación a la rotura son de aproximadamente 145-155% como se indica en los ejemplos.

30 Otros materiales de polietileno útiles para preparar fibras se describen en el documento WO00/68279.

Se ha encontrado ahora que al seleccionar, como componente de polietileno, una clase específica de polímeros de etileno, se obtienen filamentos o fibras con valores muy altos de elongación a la rotura, estrés a la rotura y resistencia a la rasgadura, en combinación con otras propiedades valiosas, tales como una deformación residual baja y módulo tangente relativamente bajo. La resistencia a la rasgadura es otra característica importante para su uso en aplicaciones de pasto artificial, debido a que previene la separación de los filamentos cuando se someten a estrés mecánico. Los valores del módulo tangente bajo son una medida de buena flexibilidad y suavidad.

40 Dicho equilibrio de elongación a la rotura, estrés a la rotura y deformación residual es claramente deseable también para fibras de título bajo, por ejemplo para aplicaciones textiles y se logra con el alcance máximo cuando los filamentos y las fibras se orientan mediante estiramiento.

Por lo tanto, la presente invención proporciona un filamento o fibra de polímero que comprende un material de polietileno (I) que tiene las siguientes características:

- 45 a) una densidad de 0,925 a 0,945 g/cm<sup>3</sup>;
  - b) un valor de MI<sub>21</sub> de 25 g/10 min. o mayor, preferiblemente de 30 g/10 min. o mayor, más preferiblemente de 35 g/10 min. o mayor;
  - c) un valor de MFR de 25 a 60, preferiblemente de 25 a 50, más preferiblemente de 25 a 45 más preferiblemente de 25 a 40, en particular de 25 a 35;
  - 50 d) un valor de Mw/Mn de 6 o mayor;
- siendo dicha fibra estirada mediante estiraje con una relación de estiraje de 1,5 a 10.

55 Dado que otros componentes diferentes a las poliolefinas pueden estar presentes en el filamento o fibra, se comprende que el material de polietileno (I) puede constituir la composición de poliolefina general presente en el filamento o fibra o puede ser parte de dicha composición de poliolefina y el peso total del filamento o fibra puede ser la suma de dicha composición de poliolefina (el componente de poliolefina) y de otros componentes.

La densidad se determina de acuerdo con ISO 1183.

60 La relación Mw/Mn se considera en general una medida de la distribución de peso molecular. Mw es la masa molar promedio en peso, Mn es la masa molar promedio en número, ambas medidas por GPC (Cromatografía de Permeación por Gel) como se explica en detalle en los ejemplos.

65 MI<sub>21</sub> es el Índice de fusión a 190°C con una carga de 21,6 kg, determinada de acuerdo con ISO 1133.

El límite superior de los valores de  $MI_{21}$  es preferiblemente de 50 g/10 min, más preferiblemente de 45 g/10 min.

Por lo tanto, los rangos específicos de los valores de  $MI_{21}$  son de 25 a 50 g/10 min., preferiblemente de 30 a 50 g/10 min., más preferiblemente de 35 a 50 g/10 min., en particular de 35 a 45 g/10 min.

5 MFR significa la velocidad de flujo en estado fundido y es la relación entre  $MI_{21}$  y  $MI_2$ , donde  $MI_2$  es el índice de fusión a 190°C con una carga de 2,16 kg, determinada de acuerdo con ISO 1133.

10 Preferiblemente, el material de polietileno (I) se produce usando un catalizador en base a metaloceno. En particular, el catalizador en base a metaloceno comprende un componente catalizador de hafnoceno, preferiblemente un componente catalizador de hafnoceno y un componente de hierro que tiene un ligando tridentado que tiene al menos dos radicales arilo que tienen cada uno un sustituyente de halógeno o terc alquilo en la posición orto.

15 El material de polietileno (I) puede comprender homopolímeros de etileno y/o copolímeros de etileno con  $\alpha$ -olefinas superiores.

Preferiblemente el material de polietileno (I) tiene la siguiente característica:

20 d) un valor de  $M_w/M_n$  de 7 o mayor, más preferiblemente de 8 o mayor, más preferiblemente de 9 o mayor, siendo el límite superior de 15, preferiblemente de 12, para cada uno de dichos límites inferiores.

Otras características preferidas para el material de polietileno (I) son (independientemente una de otra, o en cualquier combinación):

- 25 – una relación de valores de  $\eta_{sp}/c$  menor que 0,95, más preferiblemente menor que 0,93 y particularmente preferiblemente menor que 0,90;
- un grado de ramificación de cadena larga  $\lambda$  (lambda) de 0 a 2 ramificaciones de cadena larga/10000 átomos de carbono y particularmente preferiblemente de 0,1 a 1,5 ramificaciones de cadena larga/10000 átomos de carbono;
- 30 – un  $M_w$  de 50000 g/mol a 500000 g/mol, más preferiblemente de 100000 g/mol a 300000 g/mol y particularmente preferiblemente de 120000 g/mol a 250000 g/mol;
- de 0,01 a 20 ramificaciones/1000 átomos de carbono;
- una masa molar promedio  $\bar{M}_z$  de menos de 1 millón g/mol, más preferiblemente de 250000 g/mol a 700000 g/mol y particularmente preferiblemente de 300000 g/mol a 500000 g/mol.

35  $\eta_{sp}/c$  es la viscosidad intrínseca determinada de acuerdo con ISO 1628-1 y -3 en decalina a 135°C.  $\eta_{sp}/c$  (GPC) es la viscosidad determinada por GPC (cromatografía de permeación por gel) de acuerdo con DIN 55672, en donde se usa 1,2,4-triclorobenceno en lugar de THF y la determinación se lleva a cabo a 140°C en lugar de a temperatura ambiente. La  $\eta_{sp}/c$  (GPC) se calcula de acuerdo con Arndt/Müller Polymer Charakterisierung, München 1996, Hanser Verlag, ISBN 3-446-17588-1, siendo los coeficientes de la ecuación de Mark-Houwink (página 147, ecuación 4.93) para el polietileno  $K = 0,00033$  dl/g y  $\alpha = 0,73$ , que se ajusta a 1,2,4-triclorobenceno a 140°C mediante el uso de la curva de GPC  $M$ - $\eta_{sp}/c$  (página 148 y ecuación 4.94 parte inferior) para que resulte en la ecuación de Mark-Houwink (4.93) el valor para la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  en decalina con los valores  $K = 0,00062$  dl/g y  $\alpha = 0,7$  para decalina a 135°C.

45 El grado de ramificación de cadena larga  $\lambda$  (lambda) se mide mediante dispersión de luz como se describe, por ejemplo, en ACS Series 521, 1993, Chromatography of Polymers, Ed. Theodore Provder; Simon Pang and Alfred Rudin: Size-Exclusion Chromatographic Assessment of Long-Chain Branch Frequency in Poly ethylenes, página 254-269.

50 La definición de masa molar promedio  $\bar{M}_z$  está por ej. publicada en High Polymers Vol. XX, Raff und Doak, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, 1965, S. 443.

55 La distribución de masa molar del material de polietileno (I) puede ser monomodal, bimodal o multimodal. En la presente solicitud de patente, una distribución de masa molar monomodal significa que la distribución de masa molar tiene un máximo único. Una distribución de masa molar bimodal significa, a los efectos de la presente solicitud de patente, que la distribución de masa molar tiene al menos dos puntos de inflexión en un flanco comenzando desde un máximo. La distribución de masa molar es preferiblemente monomodal o bimodal, en particular bimodal.

60 Como se mencionó previamente, el material de polietileno (I) tiene preferiblemente de 0,01 a 20 ramificaciones/1000 átomos de carbono. Más preferiblemente, tiene de 1 a 10 ramificaciones/1000 átomos de carbono y particularmente preferiblemente de 3 a 8 ramificaciones/1000 átomos de carbono. Las ramificaciones/1000 átomos de carbono se determinan por medio de  $^{13}C$ -NMR, como se describe en J. C. Randall, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. C29, 201 - 317 (1989), y se refieren al contenido total de grupos  $CH_3$ /1000 átomos de carbono.

La cantidad del material de polietileno (I) con una masa molar por debajo de 1 millón g/mol, según se determina por GPC en la determinación estándar de la distribución de peso molecular, es preferiblemente por encima de 95,5% en peso, más preferiblemente por encima de 96% en peso y particularmente preferiblemente por encima de 97% en peso. Esto se determina en el curso usual de la medición de distribución de masa molar al aplicar el software WIN GPC.

El material de polietileno (I) tiene preferiblemente al menos 0,5 de grupos vinilo/1000 átomos de carbono, preferiblemente de 0,6 a 3 grupos vinilo/1000 átomos de carbono, más preferiblemente de 0,7 a 2 grupos vinilo/1000 átomos de carbono y particularmente preferiblemente de 0,8 a 1,5 grupos vinilo/1000 átomos de carbono. El contenido de grupos vinilo/1000 átomos de carbono se determina por medio de FT- IR de acuerdo con ASTM D 6248-98. A los efectos de la presente, la expresión grupos vinilo se refiere a grupos  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ; los grupos vinilideno y grupos olefínicos internos no están abarcados por esta expresión. Los grupos vinilo a menudo son atribuidos a una reacción de terminación de polímero después de una inserción de etileno, mientras que los grupos terminales de vinilideno a menudo se forman después de una reacción de terminación de polímero después de una inserción de comonomero.

El material de polietileno (I) preferiblemente tiene al menos 0,05 grupos vinilideno/1000 átomos de carbono, en particular de 0,1 a 1 grupos vinilideno/1000 átomos de carbono y particularmente preferiblemente de 0,14 a 0,4 grupos vinilideno/1000 átomos de carbono. La determinación se lleva a cabo de acuerdo con ASTM D 6248-98.

El material de polietileno (I) preferiblemente tiene de 0,1 a 20 ramificaciones de cadenas laterales más grandes que  $\text{CH}_3$ /1000 átomos de carbono, en particular cadenas laterales de  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ /1000 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 10 ramificaciones de cadenas laterales más grandes que  $\text{CH}_3$ /1000 átomos de carbono, en particular cadenas laterales de  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ /1000 átomos de carbono y particularmente preferiblemente de 2 a 6 ramificaciones de cadenas laterales más grandes que  $\text{CH}_3$ /1000 átomos de carbono, en particular cadenas laterales de  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ /1000 átomos de carbono. La cantidad de ramificaciones de cadenas laterales más grandes que  $\text{CH}_3$ /1000 átomos de carbono se determinan por medio de  $^{13}\text{C}$ -NMR, según se determina por James C. Randall, JMS-REV. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), 201-317 (1989), y se refiere al contenido total de cadenas laterales más grandes que  $\text{CH}_3$  grupos/1000 átomos de carbono (sin grupos terminales). Es particularmente preferido en material de polietileno (I) con buteno-1, hexeno-1 u octeno-1 como el comonomero de  $\alpha$ -olefina que tengan 0,01 a 20 ramificaciones laterales de etilo, butilo o hexilo/1000 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 10 ramificaciones laterales de etilo, butilo o hexilo/1000 átomos de carbono y particularmente preferiblemente de 2 a 6 ramificaciones laterales de etilo, butilo o hexilo/1000 átomos de carbono. Esto se refiere al contenido de cadenas laterales de etilo, butilo o hexilo/1000 átomos de carbono sin los grupos terminales.

Aunque preferiblemente el componente de poliolefina en el filamento o fibra de la presente invención consiste básicamente en polietileno (I) como se definió anteriormente, en otra realización el filamento o fibra de la presente invención comprende:

A) 55%-95% en peso, preferiblemente 65%-85% en peso del material de polietileno (I) como se definió anteriormente; y  
B) 5-45% en peso, preferiblemente 15-35% en peso de una composición de poliolefina o poliolefina elastomérica o plastomérica;  
refiriéndose las cantidades de A) y B) al peso total del componente de poliolefina presente en el filamento o fibra.

Los filamentos de césped artificial de acuerdo con la presente invención también se caracterizan típicamente por una sección transversal redondeada (circular, ovalada o incluso más compleja, como multilobular) o por una sección transversal angular, como rectangular.

Los filamentos que tienen una sección transversal redondeada también son denominados "microfilamentos" mientras que aquellos que tienen una sección transversal angular y en particular rectangular también se denominan "cintas".

Por lo tanto la definición de "filamento" de acuerdo con la presente invención comprende dichos monofilamentos y cintas.

Preferiblemente las cintas tienen un grosor de 0,03 a 1 mm y un ancho de 2 a 20 mm.

Como se mencionó previamente, los filamentos de la presente invención se caracterizan preferiblemente por un título de al menos 20 dTex.

Valores de título particularmente preferidos para los filamentos de la presente invención son de al menos 50 dTex, especialmente de al menos 100 o 200, en particular de al menos 500 dTex, siendo el límite superior preferiblemente de 1000 dTex para monofilamentos y de 25000 dTex para cintas.

Como se mencionó previamente, el filamento de acuerdo con la presente invención se estira preferiblemente mediante estiraje. Particularmente preferidas son las relaciones de estiraje de 1,5 a 10, en particular de 3 a 10.

Estas relaciones de estiraje preferidas se aplican también a las fibras.

Todos estos filamentos pueden usarse en la forma de manojos para la preparación de las estructuras de césped artificial. La cantidad de filamentos individuales en un único manajo es preferiblemente hasta 20. Los filamentos hechos de diferentes materiales de polímero, como por ejemplo polipropileno o poliamida, pueden estar presentes en los manojos.

Los manojos pueden mantenerse unidos por uno o más filamentos de envoltura, en general de materiales de polímero, como polipropileno o polietileno, estando dichos filamentos de envoltura unidos preferiblemente unos a otros y/o con los filamentos en manojos de la presente invención.

Otra manera de obtener manojos de filamentos es mediante fibrilación de cintas que tienen un ancho relativamente grande.

Más aun, los filamentos pueden comprender componentes hechos de materiales diferentes de poliolefinas, como fibras reforzadas incorporadas, hechas por ejemplo de poliamida.

De las definiciones anteriores de copolímeros es evidente que el término "copolímero" incluye polímeros que contienen más de un tipo de comonómeros.

Todas las  $\alpha$ -olefinas mencionadas en adelante como comonómeros en los copolímeros de olefina, se seleccionan de olefinas que tienen la fórmula  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  en donde R es un radical alquilo, lineal o ramificado, o un radical arilo, que tiene la cantidad apropiada de átomos de carbono; por lo tanto, por ejemplo, de 1 a 10 átomos de carbono para  $\alpha$ -olefinas  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$  o de 2 a 10 átomos de carbono para  $\alpha$ -olefinas  $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ .

Ejemplos específicos de  $\alpha$ -olefinas  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$  son propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1 y deceno-1.

Como comonómeros de  $\alpha$ -olefina que pueden estar presentes, ya sea individualmente o en una mezcla con otro, además de etileno en la parte de copolímero de etileno del material de polietileno (I), se prefieren las  $\alpha$ -olefinas  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$  mencionadas anteriormente.

Ejemplos específicos de comonómeros preferidos en el material de polietileno (I) son buteno-1, hexeno-1 y octeno-1. Particularmente preferido es el hexeno-1.

Como se estableció previamente, el material de polietileno (I) puede prepararse usando un sistema catalizador en base a metaloceno en el proceso de polimerización.

Los catalizadores de metaloceno son conocidos en la técnica.

Ejemplos preferidos de sistemas catalizadores en base a metaloceno y procesos de polimerización para preparar el material de polietileno (I) se divulgan en el documento WO2005/103095.

En particular, como se explica en dicho documento WO2005/103095, el material de polietileno (I) puede prepararse al usar una composición catalizadora que comprende dos catalizadores de polimerización diferentes, de los cuales uno se basa en un compuesto de hafnoceno y el otro se basa en un complejo de hierro que tiene un ligando tridentado que tiene al menos dos radicales arilo que tienen cada uno un sustituyente de halógeno o terc alquilo en la posición orto.

Los componentes catalizadores de hafnoceno son, por ejemplo, complejos de ciclopentadienilo. Los complejos de ciclopentadienilo pueden ser, por ejemplo, complejos de biciclopentadienilo con puente o sin puente como se describe, por ejemplo, en los documentos EP 129 368, EP 561 479, EP 545 304 y EP 576 970, complejos de monociclopentadienilo tales como complejos de amidociclopentadienilo con puente descritos, por ejemplo, en el documento EP 416 815, complejos de ciclopentadienilo multinucleares como se describe en EP 632 063, tetrahidropentalenos sustituidos con pi-ligandos como se describe en el documento EP 659 758 o tetrahidroindenos sustituidos con pi-ligandos como se describe en el documento EP 661 300.

Un ejemplo específico de compuesto de hafnoceno es dicloro de bis(n-butilciclopentadienil)hafnio.

Complejos de hierro son dicloruro de hierro(II) de 2,6-bis[1-(2-terc-butilfenilimino)etil]piridina, dicloruro de hierro(II) de 2,6-bis[1-(2-terc-butil-6-clorofenilimino)etil]piridina, dicloruro de hierro(II) de 2,6-bis[1-(2-cloro-6-metilfenilimino)etil]piridina, dicloruro de hierro(II) de 2,6-bis[1-(2,4-diclorofenilimino)etil]piridina, dicloruro de hierro(II) de 2,6-bis[1-(2,6-diclorofenilimino)etil]piridina, dicloruro de hierro(II) de 2,6-bis[1-(2,4-diclorofenilimino)etil]piridina, dicloruro de hierro(II) de 2,6-bis[1-(2,4-diclorofenilimino)etil]piridina,

dicloruro de hierro(II) 2,6-bis[1-(2,4-dicloro-6-metil-fenilimino)etil]piridina, dicloruro de hierro(II) 2,6-bis[1-(2,4-difluorofenilimino)etil]piridina, 2,6-bis[1-(2,4-dibromofenilimino)etil] piridina o los tricloruros, dibromuros o tribromuros respectivos.

5 La relación molar entre el compuesto de hafnoceno y el complejo de hierro está en general en el rango de 1:100 a 100:1, particularmente preferiblemente de 12:1 a 8:1.

Además de dichos componentes, en general se usa un compuesto de activación, en particular un aluminóxano. Como aluminóxanos, es posible usar, por ejemplo, los compuestos descritos en el documento WO00/31090.

10 Un compuesto de aluminóxano particularmente útil es metilaluminóxano.

Se ha encontrado que es ventajoso usar el compuesto de hafnoceno o el complejo de hierro y los compuestos de aluminóxano en cantidades tales que la relación atómica entre el aluminio de los compuestos de aluminóxano, incluyendo cualquier alquilo de aluminio aún presente, y el metal de transición del compuesto de hafnoceno esté en el rango de 1:1 a 2000:1, preferiblemente de 10:1 a 500:1 y en particular en el rango de 20:1 a 400:1. La relación atómica entre el aluminio de los compuestos de aluminóxano, incluyendo cualquier alquilo de aluminio aún presente, y el hierro del complejo de hierro, está normalmente en el rango de 1:1 a 2000:1, preferiblemente de 10:1 a 500:1 y en particular en el rango de 20:1 a 400:1.

20 Dichos sistemas catalizadores pueden estar apoyados convenientemente en soportes orgánicos o inorgánicos, como partículas de polímero poroso o sílice.

Pueden utilizarse reguladores de peso molecular convencionales conocidos en la técnica, tales como agentes de transferencia de cadena (por ejemplo hidrógeno o  $ZnEt_2$ ).

25 El proceso para producir el material de polietileno (I) puede llevarse a cabo usando todos los métodos de polimerización conocidos en la industria a temperaturas en el rango de -60 a 350°C, preferiblemente de 0 a 200°C y particularmente preferiblemente de 25 a 150°C, y bajo presiones de 0,5 a 4000 bar, preferiblemente de 1 a 100 bar y particularmente preferiblemente de 3 a 40 bar. La polimerización puede llevarse a cabo de manera conocida a granel, en suspensión, en la fase gaseosa o en un medio supercrítico en los reactores habituales usados para la polimerización de olefinas. Puede llevarse a cabo por lotes o preferiblemente de manera continua en una o más etapas. Procesos de polimerización de alta presión en reactores de tubo o autoclaves, procesos de solución, procesos de suspensión, procesos de fase gaseosa agitados y procesos de lecho fluidizado de fase gaseosa son todos posibles.

35 Ejemplos específicos de procesos de polimerización se proporcionan en dicho documento WO2005/103095.

40 La poliolefina o composición de poliolefina elastomérica o plastomérica B) que puede usarse en el filamento o fibra de la presente invención puede ser cualquier polímero o composición de polímero elastomérico o plastomérico usada comúnmente para modificar las propiedades mecánicas de poliolefinas.

45 El término "plastomérico" en la definición de la presente invención se usa para incluir la clase particular de materiales que tienen propiedades intermedias a aquellas de materiales termoplásticos o elastoméricos, denominados en general "plastómeros". Dichos plastómeros de poliolefina pueden tener un amplio rango de densidades (hasta aproximadamente 0,90 g/cm<sup>3</sup>) y una cristalinidad superior que los elastómeros tradicionales.

Ya sea un material elastomérico o plastomérico, dicho componente B) típicamente tiene al menos una de las siguientes características:

- 50
- Módulo de flexión (ISO 178A) menor o igual que 200 MPa, preferiblemente menor o igual que 170 MPa, más preferiblemente menor o igual que 100 MPa;
  - Dureza Shore D menor o igual que 50 puntos, más preferiblemente menor o igual que 45 puntos, y más preferiblemente menor o igual que 40 puntos;
  - Dureza Shore A menor o igual que 90 puntos;
- 55
- Cristalinidad por rayos X de 0 a 40%, preferiblemente de 0 a 30%.

Ejemplos preferidos de B) son composiciones de poliolefina heterofásica que comprenden (i) uno o más homopolímeros o copolímeros de propileno cristalino de propileno con hasta 10% en peso de etileno y/u otros comonomeros de  $\alpha$ -olefina o combinaciones de dichos homopolímeros y copolímeros y (ii) un copolímero o una composición de copolímeros de etileno con otras  $\alpha$ -olefinas y opcionalmente con cantidades menores de un dieno (típicamente de 1 a 10% con respecto al peso de (ii)), que contienen 15% o más, en particular de 15% a 90%), preferiblemente de 15 a 85% de etileno.

Cantidades preferidas de dichos componentes (i) y (ii) en B) son de 5 a 60% en peso, más preferiblemente de 10 a 50% en peso de (i) y de 40 a 95% en peso, más preferiblemente de 50 a 90% en peso de (ii), en referencia al peso total de (i) e (ii).

- 5 En particular, dichos comonómeros de  $\alpha$ -olefina en dichas composiciones heterofásicas se seleccionan de  $\alpha$ -olefinas  $C_4$ - $C_{10}$  para el componente (i) y  $\alpha$ -olefinas  $C_3$ - $C_{10}$  para el componente (ii).

10 Las composiciones heterofásicas particularmente útiles como el componente B) típicamente tienen un MI (determinado de acuerdo con ISO 1133 con una carga de 2,16 kg a 230°C) en el rango de 0,1 a 50 g/10 minutos, preferiblemente de 0,5 a 20 g/10 minutos.

Ejemplos particulares y preferidos de B) son las composiciones de poliolefina heterofásica (II) que comprenden (porcentajes en peso):

- 15 i) 5-60%, preferiblemente 10-50% de uno o más homopolímeros de propileno insolubles en xileno a temperatura ambiente en una cantidad de más de 80%, en particular de 85 a 99%, o uno o más copolímeros de propileno con etileno y/o  $\alpha$ -olefinas  $C_4$ - $C_{10}$  que contienen 90% o más de propileno y siendo insolubles en xileno a temperatura ambiente en una cantidad de más del 80%, en particular de 85 a 95%, o combinaciones de dichos homopolímeros y copolímeros;
- 20 ii) 40-95%, preferiblemente 50-90% de una fracción de uno o más copolímeros de etileno con propileno y/o  $\alpha$ -olefinas  $C_4$ - $C_{10}$  y opcionalmente cantidades menores de un dieno, conteniendo dichos copolímeros de 15 a 45%, preferiblemente de 18 a 40% de etileno, y teniendo solubilidad en xileno a temperatura ambiente de 50% en peso o mayor, preferiblemente de 70% en peso o mayor.

- 25 El comonómero preferido en los copolímeros de propileno del componente (i) es etileno.

El comonómero preferido en los copolímeros de propileno de la fracción (ii) es propileno.

- 30 Cuando está presente, el dieno en la composición heterofásica B) preferiblemente varía de 1 a 10%, más preferiblemente de 2,5 a 7% en peso con respecto al peso total de la fracción (ii). Ejemplos de dienos son butadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno y 5-etilideno-2-norborneno.

35 Dichas composiciones heterofásicas pueden prepararse mezclando los componentes (i) y (ii) en estado fundido, es decir, a temperaturas mayores que su punto de ablandamiento o fusión, o más preferiblemente mediante polimerización secuencial en presencia de un catalizador Ziegler-Natta como se definió previamente.

40 Otros catalizadores que pueden usarse son catalizadores tipo metaloceno, como se describe en los documentos USP 5.324.800 y EP-A-0 129 368; particularmente ventajosos son los metalocenos bis-indenilo con puente, por ejemplo como se describe en los documentos USP 5.145.819 y EP-A-0 485 823.

Estos catalizadores de metaloceno pueden utilizarse en particular para producir la fracción (ii).

45 El proceso de polimerización secuencial mencionado anteriormente para la producción de la composición heterofásica comprende al menos dos etapas, donde en una o más etapas el propileno se polimeriza, opcionalmente en presencia de dichos comonómeros, para formar el componente (i) y en una o más etapas adicionales mezclas de etileno con dichas alfa-olefinas  $C_3$ - $C_{10}$  y opcionalmente dieno, se polimerizan para formar la fracción (ii).

50 Los procesos de polimerización se llevan a cabo en fase líquida, gaseosa o líquida/gaseosa. La temperatura de reacción en las diversas etapas de polimerización puede ser igual o diferente y en general varía de 40 a 90°C, preferiblemente de 50 a 80°C para la producción del componente (i) y de 40 a 60°C para la producción de (ii).

Ejemplos de procesos de polimerización secuencial se describen en las solicitudes de patente europeas EP-A-472946 y EP-A-400333 y en W003/011962.

- 55 Otros ejemplos preferidos de B) son:

- 1) copolímeros de buteno-1 que tienen:  
 – un contenido de unidades derivadas de buteno-1 de 80% en peso o más;  
 – módulo de flexión de 60 MPa o menos;

60 2) copolímeros de propileno que contienen hasta 40% en peso de un comonómero de olefina, preferiblemente etileno o una  $\alpha$ -olefina  $C_4$ - $C_{10}$  y que tienen una dureza Shore A de 90 puntos o menos;

3) copolímeros de etileno que contienen hasta 45% en peso, en particular de 10 a 40% en peso, de un comonómero de olefina, preferiblemente una  $\alpha$ -olefina  $C_3$ - $C_{10}$ , en particular buteno-1 u octeno-1 y que tienen una dureza Shore A de 90 puntos o menos.

65

La expresión "copolímeros de buteno-1" como se usa en la presente se refiere a homopolímeros de buteno-1, copolímeros con  $\alpha$ -olefinas y composiciones de los mismos, que tienen comportamiento de elastomérico a plastomérico. Los copolímeros de buteno-1 1) exhiben bajo módulo de flexión y preferiblemente baja cristalinidad (menor que 40% medido a través de rayos X, preferiblemente menor que 30).

Las  $\alpha$ -olefinas preferidas que están o pueden estar presentes como comonómeros en los copolímeros de buteno-1 1) se seleccionan de etileno, propileno y  $\alpha$ -olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>. Particularmente preferidos como comonómeros son el propileno y el etileno.

Valores preferidos de MI (determinado de acuerdo con ISO 1133 con una carga de 2,16 kg a 190°C) para los copolímeros de buteno-1 1) son de 0,5 a 50 g/10 min.

Dichos copolímeros son conocidos en la técnica y pueden obtenerse mediante polimerización en presencia de catalizadores Ziegler-Natta, como se divulga por ejemplo en el documento WO2006/042815, o catalizadores de metaloceno, como se divulga por ejemplo en el documento WO2004/099269 y en el documento WO2009/000637. Los polímeros producidos de acuerdo con las enseñanzas de dicho WO2006/042815 típicamente tienen un porcentaje de pentadas isotácticas (mmmm) de 25 a 56%.

Ejemplos preferidos de copolímeros de propileno 2) son los copolímeros de propileno que contienen de 0,1 a 40% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 25% en peso de comonómeros de olefina, en particular etileno.

Dichos copolímeros de propileno tienen típicamente una densidad de 0.850 a 0,890 g/cm<sup>3</sup>, en particular de 0,855 a 0,885 g/cm<sup>3</sup>. En general presentan ningún o relativamente poco grado de cristalinidad, de manera indicativa de 0 a 25% cuando se mide como cristalinidad por rayos X.

Otras propiedades típicas de los copolímeros de propileno 2) son:

- dureza Shore D menor o igual que 90 puntos, preferiblemente menor o igual que 88 puntos, más preferiblemente menor o igual que 75 puntos;
- punto de fusión, medido con calorimetría de barrido diferencial (DSC) a una tasa de calentamiento/enfriamiento de 10-20°C, de 105% o menos, preferiblemente de 90°C o menos;
- calor de fusión, medido con DSC en dichas condiciones, de 75 J/g o menos;
- distribución de peso molecular, en términos de Mw/Mn (medido por cromatografía de permeación por gel en triclorobenceno a 135°C) de 1,5 a 5.

En detalle, para la determinación de la distribución en peso molecular de los copolímeros de propileno 2), las muestras se preparan a una concentración de 70 mg/50 ml de 1,2,4 triclorobenceno estabilizado (250µg/ml BHT (NÚMERO DE REGISTRO CAS 128-37-0); las muestras se calientan entonces a 170°C durante 2,5 horas para solubilizarse; las mediciones se llevan a cabo en un Waters GPCV2000 a 145°C a una tasa de flujo de 1,0 ml/min. usando el mismo disolvente estabilizado; tres columnas de Polymer Lab se usan en serie (PIgel, 20µm de ALS mezclada, 300 X 7,5 mm).

Copolímeros de propileno adecuados 2) son los plastómeros Vistamaxx® y Versify® disponibles en el mercado por ExxonMobil Chemical y Dow Chemical.

Copolímeros de etileno adecuados 3) son los plastómeros Exact® and Engage® disponibles en el mercado por ExxonMobil Chemical y Dow Chemical.

Las composiciones de poliolefina que pueden usarse para preparar el filamento o fibra de la presente invención (por ejemplo las composiciones que contienen los componentes previamente definidos A) y B)) pueden obtenerse mediante la fusión y mezclado de los componentes, y el mezclado se realiza en un aparato de mezclado a temperaturas en general de 180 a 310°C, preferiblemente de 190 a 280°C, más preferiblemente de 200 a 250°C.

Cualquier aparato y tecnología conocidos pueden utilizarse para este propósito.

Aparatos de mezclado útiles en este contexto son en particular extrusores o amasadoras y se le da preferencia particular a extrusores de doble tornillo. También es posible premezclar los componentes a temperatura ambiente en un aparato de mezclado.

Durante la preparación de las composiciones de poliolefina, además de los componentes principales A) y B) y otros componentes de polímero opcionales, es posible introducir aditivos comúnmente empleados en la técnica, tales como agentes estabilizantes (contra el calor, luz, UV), plastificantes, antiácidos, antiestáticos y agentes repelentes de agua, pigmentos.

El filamento de poliolefina de la invención puede prepararse por medio de procesos y aparatos bien conocidos en la técnica relevante.

5 En términos generales, el proceso para preparar filamentos de poliolefina de acuerdo con la invención comprende los siguientes pasos:

- (a) fusionar el material de polietileno (l) y los otros componentes de poliolefina, cuando están presentes;  
(b) tejer los filamentos o extrudir una película o cinta precursora;  
10 (c) opcionalmente estirar los filamentos o la película o cinta precursora y/o cortar la película o cinta precursora y opcionalmente estirar los filamentos obtenidos de este modo, cuando no se lleva a cabo estiraje previo;  
(d) opcionalmente terminar los filamentos obtenidos del paso (b).

15 El paso de fusión (a) y el paso de hilado o extrusión (b) se llevan a cabo en general de manera continua en secuencia al usar extrusores de doble tornillo o un solo tornillo, equipados con una cabeza de hilado o extrusión adecuada. Por lo tanto el paso de fusión-mezclado descrito anteriormente puede llevarse a cabo en el mismo aparato de hilado o extrusión usado en el paso (b).

20 Las cabezas de hilado comprenden una pluralidad de agujeros con la misma forma que la sección transversal del filamento (monofilamento o cinta).

Las cabezas de extrusión de película en general son troqueles planos o anulares comúnmente usados para la preparación de películas.

25 Cuando una película o cinta precursora se obtiene en el paso (b), se procesa entonces en el paso (c) al cortarla en cintas que tienen el tamaño deseado. Cuando el tratamiento de estiraje se lleva a cabo en la película o cinta precursora, consecuentemente ya no se requiere en el filamento final.

Ejemplos de tratamientos de acabado pueden ser fibrilación y prensado.

30 La fibrilación en general se lleva a cabo en cintas.

Típicamente el paso de fusión (a) y el paso de hilado o extrusión (b) se llevan a cabo a las mismas temperaturas que las definidas previamente para el paso de fusión-mezclado, principalmente de 180 a 310°C, preferiblemente de 190 a 280°C, más preferiblemente de 200 a 250°C.

35 Las condiciones de hilado típicas son:

- temperatura en la cabeza del extrusor de 200 a 300°C;
- velocidad tensora para una red primaria (sin estirar) de 1 a 50 m/min.

40 Las condiciones de extrusión de película típicas son:

- temperatura en la cabeza del extrusor de 200 a 300°C;
- valor de salida de 20 a 1000 kg/hora (en plantas industriales).

45 El filamento o la película precursora obtenidos en el paso (b) se enfrían en general al usar por ejemplo uno o más rodillos enfriadores o mediante inmersión en agua a una temperatura de 5 a 25°C.

50 Para llevar a cabo el tratamiento de estiraje, el filamento (monofilamento o cinta) o la cinta precursora se calientan previamente a una temperatura de 40 a 120-140°C. El calentamiento puede alcanzarse usando por ejemplo un horno de aire caliente, un baño de agua hirviendo, rodillos calientes o mediante irradiación u otros medios conocidos.

55 El estiraje puede alcanzarse al pasar el filamento o la cinta precursora a través de una serie de rodillos que tienen diferentes velocidades de rotación. Los rangos preferidos de relaciones de estiraje alcanzados así son aquellos previamente especificados.

60 La fibrilación puede alcanzarse al alimentar la cinta entre los rodillos que tienen medios para cortar longitudinalmente y/o diagonalmente.

65 Las fibras con denier más bajo que los filamentos, a saber, con un título por debajo de los 20 dTex, típicamente de 1 a 15 dTex, se preparan al extruir la fusión de polímero a través de las cabezas de hilado ya descritas, en donde los agujeros tienen un diámetro más pequeño con respecto al diámetro usado para filamentos. Las fibras que emergen de la cabeza de hilado se someten posteriormente a aplacado y se orientan al estirarse de manera similar a la descrita anteriormente con referencia a la orientación de los filamentos.

Los aparatos y las condiciones de hilado típicamente usados para preparar fibras son bien conocidos en la técnica.

Como se mencionó previamente, el césped artificial se obtiene en general al fijar los filamentos o dichos manojos de filamentos a un sustrato, en general denominado "respaldo".

5 Dicho respaldo puede ser por ejemplo una placa de fibra de poliolefina (en particular polipropileno).

Materiales de relleno como arena y partículas de goma, pueden depositarse sobre el respaldo.

10 Los siguientes ejemplos se proporcionan a efectos ilustrativos pero no limitantes.

Los siguientes métodos analíticos se utilizan para determinar las propiedades indicadas en la descripción y en los ejemplos.

<u>Índice de fusión (MI):</u>	ISO 1133 con una carga de 2,16 kg a 230°C para los polímeros de propileno o con una carga de 2,16 kg a 190°C para polímeros de buteno-1 y polímeros de etileno (MI <sub>2</sub> ) o con una carga de 21,6 kg a 190°C para polímeros de etileno (MI <sub>21</sub> );
<u>MFR</u>	relación MI <sub>21</sub> /MI <sub>2</sub> ;
<u>Densidad</u>	ISO 1183;
<u>Módulo de flexión:</u>	ISO 178 sobre especímenes rectangulares 80x10x4 mm de barras en T ISO527-1 Tipo 1A;
<u>Dureza Shore A/D:</u>	ISO 868.

#### Resistencia a la rasgadura

15 Se usa un dinamómetro LLOYDS LRX con los siguientes ajustes,

- distancia entre abrazaderas de 50 mm;
- velocidad de prueba 50 mm/min.

20 Tiras con 10 cm de ancho se cortan de la cinta precursora estirada. De las tiras se obtienen piezas de prueba que tienen un ancho en el medio de 12,7 mm. La porción media se fija a la abrazadera superior, mientras los dos extremos se fijan a la abrazadera inferior. Se determina la fuerza requerida para rasgar la pieza de prueba a lo largo de 50 mm.

#### Estrés a la rotura, elongación a la rotura y módulo tangente

Medidos en la cinta precursora estirada de acuerdo con ASTM D882-02, usando un dinamómetro INSTRON 4301, en las siguientes condiciones:

- 30
- temperatura de prueba de 23°C;
  - velocidad del cabezal de 500 mm/min, independientemente de la elongación a la rotura del espécimen;
  - distancia entre abrazaderas de 50 mm.

#### Prueba de deformación residual

35 Medida en las cintas precursoras estiradas de acuerdo con el procedimiento de ASTM D5459-95 pero siguiendo las siguientes condiciones modificadas:

- 40
- Ancho de la cinta: 15 mm;
  - Velocidad de elongación: 500 mm/min;
  - Distancia de las abrazaderas: 50 mm;
  - Tiempo de espera en la elongación máxima: 0 segundos;
  - Tiempo de espera después del retorno del cabezal: 120 segundos.

#### Contenido de los comonomeros

Determinado por <sup>13</sup>C- NMR.

50 Las mediciones de <sup>13</sup>C- NMR se realizaron en una solución de polímero (8-12 % en peso) en 1,1,2,2-tetracloro-etano dideuterado a 120°C. Los espectros de <sup>13</sup>C NMR se adquieren en un espectrómetro Bruker AV-600 que funciona a 150,91 MHz en el modo de transformación Fourier a 120°C usando un pulso de 90°, 15 segundos de retraso entre pulsos y CPD (WALTZ 16) para retirar el acoplamiento <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C. Aproximadamente 1500 transitorios están almacenados en 32K puntos de datos utilizando una ventana espectral de 60 ppm (0-60 ppm).

## Composición de copolímeros

La distribución de díadas se calcula de espectros  $^{13}\text{C}$  NMR usando las siguientes relaciones:

$$\text{PP} = 100 I_1 / \Sigma$$

$$5 \quad \text{PB} = 100 I_2 / \Sigma$$

$$\text{BB} = 100 (I_3 - I_{19}) / \Sigma$$

$$\text{PE} = 100 (I_5 + I_6) / \Sigma$$

$$\text{BE} = 100 (I_9 + I_{10}) / \Sigma$$

$$\text{EE} = 100 (0,5(I_{15} + I_6 + I_{10}) + 0,25 (I_{14})) / \Sigma$$

$$10 \quad \text{Donde } \Sigma = I_1 + I_2 + I_3 - I_{19} + I_5 + I_6 + I_9 + I_6 + I_{10} + 0,5(I_{15} + I_6 + I_{10}) + 0,25 (I_{14})$$

El contenido molar se obtiene de díadas usando las siguientes relaciones:

$$\text{P (m\%)} = \text{PP} + 0,5 (\text{PE} + \text{PB})$$

$$\text{B (m\%)} = \text{BB} + 0,5 (\text{BE} + \text{PB})$$

$$\text{E (m\%)} = \text{EE} + 0,5 (\text{PE} + \text{BE})$$

$$15 \quad I_1, I_2, I_3, I_5, I_6, I_9, I_6, I_{10}, I_{14}, I_{15}, I_{19} \text{ son integrales de los picos en el espectro de } ^{13}\text{C} \text{ NMR (pico de la secuencia EEE a 22,9 ppm como referencia).}$$

Las asignaciones de estos picos se realizan de acuerdo con J.C. Randal, *Macromol. Chem Phys.*, **C29**, 201 (1989), M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma y T. Miyatake, *Macromolecules*, **15**, 1150, (1982) y H.N. Cheng, *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, **21**, 57 (1983). Se recogen en la Tabla A (nomenclatura de acuerdo con C.J. Carman, R.A. Harrington y C.E. Wilkes, *Macromolecules*, **10**, 536 (1977)).

20

Tabla A.

I	Desplazamiento químico (ppm)	Carbono	Secuencia
1	47,34 - 45,60	S <sub>αα</sub>	PP
2	44,07 - 42,15	S <sub>αα</sub>	PB
3	40,10 - 39,12	S <sub>αα</sub>	BB
4	39,59	T <sub>δδ</sub>	EBE
5	38,66 - 37,66	S <sub>αγ</sub>	PEP
6	37,66 - 37,32	S <sub>αδ</sub>	PEE
7	37,24	T <sub>βδ</sub>	BBE
8	35,22 - 34,85	T <sub>ββ</sub>	XBX
9	34,85 - 34,49	S <sub>αγ</sub>	BBE
10	34,49 - 34,00	S <sub>αδ</sub>	BEE
11	33,17	T <sub>δδ</sub>	EPE
12	30,91 - 30,82	T <sub>βδ</sub>	XPE
13	30,78 - 30,62	S <sub>γγ</sub>	XEEX
14	30,52 - 30,14	S <sub>γδ</sub>	XEEE
15	29,87	S <sub>δδ</sub>	EEE
16	28,76	T <sub>ββ</sub>	XPX
17	28,28 - 27,54	2B <sub>2</sub>	XBX
18	27,54 - 26,81	S <sub>βδ</sub> + 2B <sub>2</sub>	BE, PE, BBE
19	26,67	2B <sub>2</sub>	EBE
20	24,64 - 24,14	S <sub>ββ</sub>	XEX
21	21,80 - 19,50	ch <sub>3</sub>	P
22	11,01 - 10,79	ch <sub>3</sub>	B

## Determinación del contenido de pentadas isotácticas

25

Se disolvieron 50 mg de cada muestra en 0,5 mL de C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>.

Los espectros de  $^{13}\text{C}$  NMR fueron adquiridos en un Bruker DPX-400 (100,61 Mhz, 90° de pulso, 12s de retraso entre los pulsos). Se almacenaron aproximadamente 3000 transitorios para cada espectro; se usó un pico de pentada mmmm (27,73 ppm) como referencia.

30 El análisis de la microestructura se llevó a cabo como se describe en la literatura (Macromolecules 1991, 24, 2334-2340, por Asakura T. et Al. y Polymer, 1994, 35, 339, por Chujo R. et al.).

5 El valor porcentual de la tacticidad de las pentadas (mmmm%) medido así es el porcentaje de pentadas estereoregulares (pentada isotáctica) calculado a partir de señales de pentadas relevantes (áreas pico) en la región NMR de carbonos de metileno ramificados (alrededor de 27,73 ppm asignado a la secuencia isotáctica BBBBB), con debida consideración de la superposición entre pentadas estereoirregulares y de aquellas señales que entran en la misma región, debido al comonomero de  $\alpha$ -olefina (por ejemplo unidades derivadas de propileno cuando están presentes).

#### Determinación del índice de isotacticidad (solubilidad en xileno a temperatura ambiente, en % en peso)

10 Se introducen 2,5 g de polímero y 250 cm<sup>3</sup> de xileno en un matraz de vidrio equipado con un refrigerador y un agitador magnético. La temperatura se aumenta en 30 minutos hasta el punto de ebullición del disolvente. La solución clara obtenida de este modo se mantiene entonces bajo reflujo y se agita durante 30 minutos adicionales. El matraz cerrado se mantiene entonces durante 30 minutos en un baño de hielo y agua y en un baño de agua  
15 termostático a 25°C durante 30 minutos también. El sólido formado de este modo se filtra en papel de rápida filtración. 100 cm<sup>3</sup> del líquido filtrado se vierten en un recipiente de aluminio previamente pesado, que se calienta en una placa de calentamiento bajo flujo de nitrógeno, para remover el disolvente mediante evaporación. El recipiente se mantiene entonces en un horno a 80°C al vacío hasta que se obtiene un peso constante. Se calcula entonces el porcentaje en peso del polímero soluble en xileno a temperatura ambiente.  
20 El porcentaje en peso de polímero insoluble en xileno a temperatura ambiente se considera el índice de isotacticidad del polímero. Este valor corresponde básicamente al índice de isotacticidad determinado por extracción con n-heptano en ebullición, que por definición constituye el índice de isotacticidad del polipropileno.

#### Determinación de pesos moleculares (Material de polietileno (I))

25 La determinación de las distribuciones de masa molar y las medias Mn, Mw, Mz y Mw/Mn derivadas de estas se determina mediante cromatografía de permeación por gel a alta temperatura usando un método descrito en ISO 16014-1:2003(E) e ISO 16014-4:2003(E): solvente 1,2,4-triclorobenceno (TCB), temperatura del aparato y soluciones 135°C y como detector de concentración un detector infrarrojo IR-4 de PolymerChar (Valencia, Paterna 46980, España), apto para su uso con TCB. Se utiliza un WATERS Alliance 2000 equipado con la siguiente precolumna SHODEX UT-G y columnas de separación SHODEX UT 806 M (3x) y SHODEX UT 807 conectadas en serie. El disolvente se destila al vacío bajo nitrógeno y se estabiliza con un 0,025% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-  
30 metilfenol. La velocidad de flujo utilizada es de 1 ml/min., la inyección es de 400  $\mu$ l y la concentración polimérica se encuentra en el rango de 0,01% < conc. < 0,05% p/p. La calibración del peso molecular se establece mediante el uso de estándares de poliestireno (PS) monodisperso de Polymer Laboratories (actualmente Varian, Inc., Essex Road, Church Stretton, Shropshire, SY6 6AX, RU)) en el rango de 580 g/mol a 11600000 g/mol y adicionalmente hexadecano. La curva de calibración se adapta entonces a polietileno (PE) por medio del método de calibración universal de acuerdo con ISO 16014-2:2003(E). Los parámetros de Mark-Houwink utilizados son para PS:  $k_{PS}=0,000121$  dl/g,  $\alpha_{PS}=0,706$  y para PE  $k_{PE}=0,000406$  dl/g,  $\alpha_{PE}=0,725$ , válidos en TCB a 135°C. El registro de datos, calibración y cálculo se llevan a cabo usando NTGPC\_Control\_V6.3.00 y NTGPC V6.4.05 (hs GmbH, Hauptstraße 36, D-55437 Ober-Hilbersheim) respectivamente.  
40

#### Temperatura de fusión y entalpía de fusión

45 Determinada por DSC de acuerdo con ISO 11357, parte 3 con una tasa de calentamiento de 20 K por minuto.

#### Determinación de la cristalinidad por rayos X

50 La cristalinidad por rayos X se mide con un difractor de rayos X en polvo usando radiación Cu-K $\alpha$  con ranuras fijadas y recogiendo espectros entre ángulo de difracción  $2\theta = 5^\circ$  y  $2\theta = 35^\circ$  con el paso de 0,1° cada 6 segundos. Se realizan mediciones en especímenes moldeados por compresión en la forma de discos de aproximadamente 1,5-2,5 mm de espesor y 2,5-4,0 cm de diámetro. Estos especímenes se obtienen en una prensa de moldeado por compresión a una temperatura de 200°C  $\pm$  5°C sin ninguna presión aplicada apreciable durante 10 minutos. Luego aplicando una presión de aproximadamente 10Kg/cm<sup>2</sup> durante aproximadamente unos pocos segundos y repitiendo esta última operación 3 veces.  
55 El patrón de difracción se usa para derivar todos los componentes necesarios para el grado de cristalinidad al definir una línea de referencia lineal adecuada para el espectro completo y calcular el área total (Ta), expresada en recuentos/seg $\cdot$ 2 $\theta$ , entre el perfil del espectro y la línea de referencia. Luego se define un perfil amorfo adecuado, junto con el espectro completo, que separa, de acuerdo con el modelo de dos fases, las regiones amorfas de las cristalinas. Por lo tanto es posible calcular el área amorfa (Aa), expresada en recuentos/seg $\cdot$ 2 $\theta$ , como el área entre el perfil amorfo y la línea de referencia; y el área cristalina (Ca), expresada en recuentos/seg $\cdot$ 2 $\theta$ , como  $Ca = Ta - Aa$   
60

El grado de cristalinidad de la muestra se calcula entonces de acuerdo con la fórmula:

$$65 \quad \%Cr = 100 \times Ca/Ta$$

Ejemplo 1 y Ejemplos comparativos 1 a 3

Se utilizan los siguientes materiales

5 Material de polietileno (I)

10 PE-1: material de polietileno (I) en donde la porción de copolímero contiene unidades de comonomero de hexeno-1, que tienen las propiedades indicadas en la siguiente Tabla I y son preparadas con el mismo catalizador y proceso de polimerización que en el Ejemplo 2 de WO2005/103095, pero alimentando 45 kg/T-etileno de hexeno-1 y 6 g/T-etileno de hidrógeno (en donde "T-etileno" significa tonelada de etileno);

PE-2: material de polietileno con hexeno-1 como comonomero, que tiene las propiedades indicadas en la siguiente Tabla I, comercializado por Chevron Phillips con el nombre comercial Marlex K203;

PE-3: material de polietileno con hexeno-1 como comonomero, que tiene las propiedades indicadas en la siguiente Tabla I, comercializado por Chevron Phillips con el nombre comercial Marlex K306;

15 PE-4: material de polietileno con octeno-1 como comonomero, que tiene las propiedades indicadas en la siguiente Tabla I, comercializado por Dow con el nombre comercial Dowlex SC2108G.

PE-2, PE-3 y PE-4 son materiales de polietileno comparativos.

20 Todos los materiales de polietileno usados para preparar los filamentos se extruden en un extrusor Plasticizers MKII equipado con un troquel de extrusión plano, con un ancho y alto de apertura de troquel de 80 mm y 250 µm respectivamente, obteniendo así una cinta precursora.

Las condiciones de extrusión principales son:

- 25
- Temperatura de fusión de 250°C;
  - Velocidad de tornillos de 40 rpm;
  - Salida de aproximadamente 1 kg/hora.

30 Después del enfriamiento a temperatura ambiente a través de rodillos enfriadores, la cinta precursora se calienta al alimentarla a través de rodillos calientes que tienen una temperatura de aproximadamente 70°C y se estiran al alimentarlas a través de rodillos con diferentes velocidades de rotación. Se obtiene una relación de estiraje de 4.

35 No se lleva a cabo el tratamiento de corte, ya que no se requiere para la evaluación de las propiedades finales. Dicho tratamiento de corte se requiere en la práctica para obtener filamentos que tienen el ancho deseado y por consiguiente el título deseado, que en el presente caso podría estar por ejemplo en el rango de 2 a 15 mm y de 300 a 2000 dTex respectivamente, pero no afecta las propiedades evaluadas.

40 Las propiedades finales de la cinta precursora estirada obtenida de este modo, medida después de al menos 7 días de extrusión, se indican en la Tabla II.

Tabla I

Material PE	PE-1	PE-2	PE-3	PE-4
Eta(vis) (dl/g)	1,46	2,35	2,42	1,72
Eta(GPC) (dl/g)	1,87	2,28	2,37	1,66
Eta(vis)/ Eta(GPC)	0,78	1,03	1,02	1,04
Grupos vinilo (1/1000 C)	1,0	0,81	0,89	0,35
Octeno-1 (%p.)	-	-	-	3,15
Hexeno-1 (%p.)	4,3	4,7	2,9	-
Buteno-1 (%p.)	-	2,5	-	-
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,9348	0,922	0,937	0,9355
Mw	114608	171225	181171	93983
Mn	10433	8082	9393	16480
Mz	375539	1584850	1412857	318998
Mw/Mn	10,99	21,19	19,29	5,7
MI <sub>2</sub> (g/10 min.)	1,42	0,205	0,096	2,44
MI <sub>21</sub> (g/10 min.)	41,66	17,66	11,93	57,46
MFR	29	86,1	124,3	23,5

Tabla II

No. de ejemplo	1	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3
PE usado	PE-1	PE-2	PE-3	PE-4
<b>Propiedades</b>				
Espesor de la cinta ( $\mu\text{m}$ )	114	110	120	111
Resistencia a la rotura (N/mm)	56,9	55,91	59,73	27,14
Estrés a la rotura (MPa)	112,7	107	119,3	96,3
Elongación a la rotura (%)	180	161	130	303
Módulo tangente (MPa)	528	343	785	637
Deformación residual antes del 2 <sup>do</sup> ciclo	58,8	72,4	75,2	63,4
Deformación residual antes del 3 <sup>er</sup> ciclo	62,9	73,6	77,3	68,3
Deformación residual antes del 4 <sup>to</sup> ciclo	65,1	74,3	78,3	70,6
Deformación residual antes del 5 <sup>to</sup> ciclo	66,3	74,7	78,6	72
Deformación residual antes del 6 <sup>to</sup> ciclo	66,9	75,1	79,2	72,3

**REIVINDICACIONES**

1. Un filamento o fibra de polímero que comprende un material de polietileno (I) que tiene las siguientes características:
- 5
- a) una densidad de 0,925 g/cm<sup>3</sup> a 0,945 g/cm<sup>3</sup>, medida de acuerdo con ISO 1183;
- b) un valor de  $MI_{21}$  de 25 g/10 min. o mayor, preferiblemente de 30 g/10 min. o mayor, más preferiblemente de 35 g/10 min. o mayor, donde  $MI_{21}$  es el Índice de fusión a 190°C con una carga de 21,6 kg, determinada de acuerdo con ISO 1133;
- 10
- c) un valor de MFR de 25 a 60, donde MFR significa velocidad de flujo en estado fundido y es la relación entre  $MI_2$  y  $MI_2$ , donde  $MI_2$  es el índice de fusión a 190°C con una carga de 2,16 kg, determinada de acuerdo con ISO 1133;
- d) un valor  $M_w/M_n$  de 6 o mayor, donde  $M_w$  es la masa molar promedio en peso,  $M_n$  es la masa molar promedio en número, ambas medidas por GPC (Cromatografía de Permeación por Gel);
- 15
- siendo dicha fibra estirada mediante estiraje con una relación de estiraje de 1,5 a 10.
2. El filamento de polímero de la reivindicación 1, en forma de monofilamento o cinta.
3. El filamento de polímero de la reivindicación 1, que tiene un título de al menos 20 dTex.
- 20
4. El filamento de polímero de la reivindicación 1, estirado por estiraje con una relación de estiraje de 1,5 a 10.
5. Artículos fabricados que contienen los filamentos de polímero de acuerdo con la reivindicación 1.
- 25
6. Estructura de césped artificial que comprende una pluralidad de filamentos de polímero de acuerdo con la reivindicación 1.