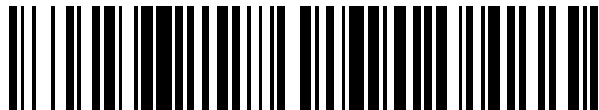


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 241**

51 Int. Cl.:

**D01F 6/30**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.11.2016 PCT/US2016/060771**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.06.2017 WO17099915**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2016 E 16794908 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2019 EP 3387169**

54 Título: **Cintas, fibras o monofilamentos de polietileno que comprenden un polímero de etileno/alfa-olefina**

30 Prioridad:

**10.12.2015 US 201562265442 P**

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

**08.06.2020**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**LLOP, COSME y  
ARROYO VILLAN, MARIA ISABEL**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 765 241 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**

Cintas, fibras o monofilamentos de polietileno que comprenden un polímero de etileno/alfa-olefina

**Campo técnico**

5 Las realizaciones de la presente divulgación en general se refieren a composiciones de polietileno y más particularmente a composiciones de polietileno para la preparación de cintas, fibras o monofilamentos.

**Antecedentes**

El documento US 2013/190465 se refiere a un interpolímero de etileno/alfa-olefina adecuado para su uso en aplicaciones de fibra y fibras producidas a partir del mismo.

10 El polietileno usado para la fabricación de cintas, fibras y monofilamento puede necesitar tener energía de tensión residual alta para permitir el procesamiento de la cinta, fibra o monofilamento en un artículo fabricado. Las resinas de polietileno previas que se han usado incluyen polietileno de alta densidad. Sin embargo, el polietileno de alta densidad no tiene típicamente buena procesabilidad. Esto puede resultar en un rendimiento más bajo y/o consumo de energía alto.

15 Por consiguiente, puede ser deseable producir composiciones de polietileno que tengan una procesabilidad mejorada y energía de tensión residual después de la orientación de la dirección de la máquina.

**Compendio**

20 En el primer aspecto de la invención, se proporcionan las cintas, fibras o monofilamentos de polietileno de la reivindicación 1. Las cintas, fibras o monofilamentos comprenden un polímero de etileno/alfa-olefina que tiene una densidad mayor que 0,945 g/cc, un índice de fusión,  $I_{2,16}$ , de 1,2 g/10 min a 2,0 g/10 min, una velocidad de flujo en estado fundido,  $I_{10}/I_{2,16}$ , entre 7,0 y 9,0, y una distribución de peso molecular,  $M_w/M_n$ , de menos de 5,5.

25 En un aspecto adicional de la invención, se proporcionan los artículos tejidos de la reivindicación 7. Los artículos tejidos se forman a partir de una cinta, fibra o monofilamento de polietileno orientado en la dirección de la máquina. Las cintas, fibras o monofilamentos comprenden un polímero de etileno/alfa-olefina que tiene una densidad mayor que 0,945 g/cc, un índice de fusión,  $I_{2,16}$ , de 1,2 g/10 min a 2,0 g/10 min, una velocidad de flujo en estado fundido,  $I_{10}/I_{2,16}$ , entre 7,0 y 9,0, y una distribución de peso molecular,  $M_w/M_n$ , de menos de 5,5.

En un aspecto adicional de la invención, se proporcionan los artículos entrelazados de la reivindicación 8. Los artículos entrelazados se forman a partir de una cinta, fibra o monofilamento de polietileno orientado en la dirección de la máquina.

30 Las cintas, fibras o monofilamentos comprenden un polímero de etileno/alfa-olefina que tiene una densidad mayor que 0,945 g/cc, un índice de fusión,  $I_{2,16}$ , de 1,2 g/10 min a 2,0 g/10 min, una velocidad de flujo en estado fundido,  $I_{10}/I_{2,16}$ , entre 7,0 y 9,0, y una distribución de peso molecular,  $M_w/M_n$ , de menos de 5,5.

35 Características y ventajas adicionales de las realizaciones se establecerán en la descripción detallada a continuación, y en parte serán evidentes para los expertos en la técnica a partir de esa descripción o reconocidas al poner en práctica las realizaciones descritas en la presente, incluyendo la descripción detallada a continuación, las reivindicaciones. Se comprenderá que tanto la descripción precedente como la siguiente describen varias realizaciones y pretenden proporcionar un resumen o marco para comprender la naturaleza y carácter del asunto reivindicado.

**Descripción detallada**

40 Se hará referencia ahora en detalle a las realizaciones de cintas, fibras o monofilamentos. Las cintas, fibras o monofilamentos pueden usarse para formar estructuras entrelazadas o tejidas. Ejemplos pueden ser láminas, paños, vestimenta desechable, vestimenta protectora, telas de exterior, telas industriales, mallas, bolsas, cuerdas, cordaje y otros productos fibrosos. Sin embargo, cabe destacar que es meramente una implementación ilustrativa de las realizaciones descritas en la presente. Las realizaciones son aplicables a otras tecnologías que son susceptibles a problemas similares a los descritos anteriormente. Por ejemplo, las composiciones de polietileno descritas en la  
45 presente pueden usarse en estructuras fibrosas no entrelazadas o compuestas.

50 Las cintas, fibras o monofilamentos comprenden un polímero de etileno/alfa-olefina. El polímero de etileno/alfa-olefina comprende (a) menos de o igual a 100 por ciento, por ejemplo, al menos 80 por ciento o al menos 90 por ciento de las unidades derivadas de etileno y (b) menos de 20 por ciento, por ejemplo, menos de 15 por ciento, menos de 10 por ciento, menos de 5 por ciento o menos de 3 por ciento, en peso de unidades derivadas de uno o más comonomeros de alfa-olefina. La expresión "polímero de etileno/alfa-olefina" se refiere a un polímero que contiene más de 50 por ciento molar de monómero de etileno polimerizado (en base a la cantidad total de monómeros polimerizables) y al menos un comonomero.

Los comonómeros de alfa-olefina tienen no más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el comonómero de alfa-olefina es una alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> o una alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>. Comonómeros de alfa-olefina ejemplares incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. Dicho o dichos comonómeros de alfa-olefina pueden, por ejemplo, seleccionarse del grupo que consiste en propileno, buteno, hexeno y octeno; o de manera alternativa, del grupo que consiste en buteno, hexeno y octeno o de manera alternativa, del grupo que consiste en hexeno y octeno.

Cualquier proceso de polimerización convencional puede emplearse para producir el polímero de etileno/alfa-olefina. Dichos procesos de polimerización convencionales incluyen procesos de polimerización en solución, usando uno o más reactores convencionales, por ejemplo reactores en bucle, reactores isotérmicos, reactores de tanque de agitación, reactores de lote en paralelo, en serie y/o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el polímero de etileno/alfa-olefina puede, por ejemplo, producirse a través del proceso de polimerización en fase de solución usando uno o más reactores en bucle, reactores isotérmicos y combinaciones de los mismos.

En general, el proceso de polimerización en fase de solución puede ocurrir en uno o más reactores bien agitados, tal como, uno o más reactores en bucle o uno o más reactores isotérmicos esféricos a una temperatura en el rango de 115 a 250°C; por ejemplo, de 150 a 200 °C, y a presiones en el rango de 2,07 a 6,89 MPa (300 a 1000 psi); por ejemplo, de 2,76 a 5,17 MPa (400 a 750 psi). En una realización en un reactor dual, la temperatura en la temperatura del primer reactor está en el rango de 115 a 190°C, por ejemplo, de 115 a 150°C y la temperatura del segundo reactor está en el rango de 150 a 200°C, por ejemplo, de 170 a 195°C. En otra realización en un único reactor, la temperatura en la temperatura del reactor está en el rango de 150 a 250°C, por ejemplo, de 160 a 200°C. El tiempo de residencia en un proceso de polimerización en fase de solución puede variar de 2 a 30 minutos; por ejemplo, de 10 a 20 minutos. Etileno, disolvente, uno o más sistemas catalizadores, opcionalmente uno o más cocatalizadores y opcionalmente uno o más comonómeros se alimentan continuamente a uno o más reactores. Disolventes ejemplares incluyen, a modo no taxativo, isoparafinas. Por ejemplo, dichos disolventes están comercialmente disponibles con el nombre ISOPAR E de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas. La mezcla resultante del polímero de etileno/alfa-olefina y disolvente se retira entonces del reactor y el polímero de etileno/alfa-olefina se aísla. El disolvente se recupera típicamente a través de una unidad de recuperación de disolvente, es decir intercambiadores de calor y tambor separador de vapor-líquido y luego se recicla de vuelta en el sistema de polimerización.

En realizaciones en la presente, el polímero de etileno/alfa-olefina es un polímero de etileno/alfa-olefina ramificado heterogéneamente. Los interpolímeros ramificados heterogéneamente pueden producirse por catalizadores tipo Ziegler-Natta o catalizadores en base a cromo y contienen una distribución no homogénea de comonómero entre las moléculas del polímero. En algunas realizaciones, el polímero de etileno/alfa-olefina se produce en presencia de uno o más sistemas de catalizadores Ziegler-Natta. En otras realizaciones, el polímero de etileno/alfa-olefina puede polimerizarse usando catalizadores en base a cromo. Métodos adecuados para polimerizar monómeros de etileno usando catalizadores en base a cromo son conocidos en general en la técnica y pueden incluir procesos de polimerización en fase gaseosa, fase de solución y fase de suspensión.

En otras realizaciones, el polímero de etileno/alfa-olefina se produce en un reactor de solución. El polímero de etileno/alfa-olefina puede polimerizarse en un proceso de fase de solución, usando un sistema catalizador de múltiples constituyentes. El sistema catalizador de múltiples constituyentes, tal como se usa en la presente, se refiere a una composición con catalizadores Ziegler-Natta que incluye un magnesio y titanio que contiene procatalizador y un cocatalizador. El procatalizador puede, por ejemplo, comprender el producto de reacción de dicloro de magnesio, un dihaluro de alquilaluminio y un alcóxido de titanio.

Los precursores procatalizadores de polimerización de olefina comprenden el producto que resulta de combinar: (A) un haluro de magnesio preparado al poner en contacto: (1) al menos un componente de magnesio soluble en hidrocarburo representado por la fórmula general R<sup>n</sup>R'<sup>m</sup>Mg.xAIR<sup>3</sup> en donde cada R<sup>n</sup> y R'<sup>m</sup> son grupos alquilo; y (2) al menos una fuente de haluro no metálica o metálica en condiciones de modo que la temperatura de reacción no excede aproximadamente 60°C, en algunas realizaciones, no excede aproximadamente 40°C y en otras realizaciones, no excede aproximadamente 35°C; (B) al menos un compuesto de metal de transición representado por la fórmula T<sub>m</sub>(OR)<sub>y</sub>X<sub>y-x</sub> en donde T<sub>m</sub> es un metal de los Grupos IVB, VB, VIB, VIIB o VIII de la Tabla Periódica; R es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 y en algunas realizaciones de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono; (C) una fuente de haluro adicional si una cantidad insuficiente de componente (A-2) está presente para proporcionar la relación X:Mg en exceso deseada.

Compuestos de metal de transición particularmente adecuados incluyen, por ejemplo, tetracloruro de titanio, tricloruro de titanio, tetracloruro de vanadio, tetracloruro de zirconio, tetra(isopropoxi)-titanio, tetrabutoxititanio, dibromuro de dietoxititanio, dicloruro de dibutoxititanio, tetrafenoxititanio, óxido de tri-isopropoxi vanadio, tetra-n-propóxido de zirconio, mezclas de los mismos y similares.

Otros compuestos de titanio adecuados que pueden emplearse como el componente de metal de transición en la presente incluyen los complejos de titanio y/o compuestos que resultan de hacer reaccionar: (A) al menos un compuesto de titanio representado por la fórmula Ti(OR)<sub>x</sub>X<sub>4-x</sub> en donde cada R es independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 o de

aproximadamente 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono; X es un halógeno y x tiene un valor de cero a 4; con (B) al menos un compuesto que contiene al menos un grupo hidroxilo aromático. Los componentes procatalizadores precedentes están combinados en proporciones suficientes para proporcionar relaciones atómicas como se mencionó previamente.

5 El producto de reacción pro-catalítico puede prepararse en presencia de un diluyente inerte. Las concentraciones de los componentes catalizadores pueden ser de modo que los componentes esenciales del producto de reacción catalítico se combinen, la suspensión resultante es de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 1,0 molar (moles/litro) con respecto al magnesio. A modo de ejemplo, diluyentes orgánicos inertes adecuados pueden incluir etano licuado, propano, isobutano, n-butano, n-hexano, diversos hexanos isoméricos, isooctano, mezclas parafínicas  
10 de alcanos que tienen de 8 a 12 átomos de carbono, ciclohexano, metilciclohexano, dodecano, disolventes industriales compuestos de hidrocarburos saturados o aromáticos tales como kerosene, naftas, etc., especialmente cuando se liberan de cualquier compuesto de olefina y otras impurezas, y especialmente los que tienen puntos de ebullición en el rango de aproximadamente -50°C a aproximadamente 200°C. El mezclado de los componentes procatalizadores para proporcionar el producto de reacción catalítico deseado se prepara de manera  
15 ventajosa en una atmósfera inerte tal como nitrógeno, argón u otro gas inerte a temperaturas en el rango de aproximadamente -100°C a aproximadamente 200°C, preferiblemente de aproximadamente -20°C a aproximadamente 100°C, siempre que el soporte de haluro de magnesio esté preparado de modo que la temperatura de reacción no exceda aproximadamente 60°C. En la preparación del producto de reacción catalítico, no es necesario separar los componentes solubles en hidrocarburo de componentes insolubles en hidrocarburo del  
20 producto de reacción.

La composición procatalizadora sirve como un componente de una composición de catalizador Ziegler-Natta, en combinación con un cocatalizador. El cocatalizador se emplea en una relación molar en base a titanio en el procatalizador de 1:1 a 100:1 y, en algunas realizaciones, en una relación molar de 1:1 a 5:1. En algunas realizaciones, el cocatalizador puede ser trietilaluminio. Los catalizadores Ziegler-Natta y métodos de polimerización  
25 se describen adicionalmente en el documento EP2218751, WO2004/094489, US 4.100.105 y US 6.022.933. Cantidades traza de impurezas, por ejemplo, residuos catalizadores, pueden incorporarse en y/o dentro de un polímero.

La densidad del polímero de etileno/alfa-olefina es mayor que 0,945 g/cc. Todos los valores individuales y subrangos mayores que 0,945 g/cc están incluidos y divulgados en la presente. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la densidad del polímero de etileno/alfa-olefina es de 0,946 a 0,965 g/cc. En otras realizaciones, la densidad del polímero de etileno/alfa-olefina es de 0,946 a 0,960 g/cc. En realizaciones adicionales, la densidad del polímero de etileno/alfa-olefina es de 0,946 a menos de 0,955 g/cc. Las densidades divulgadas en la presente para los polímeros en base a etileno se determinan de acuerdo con ASTM D-792.  
30

El índice de fusión o  $I_{2,16}$  del polímero de etileno/alfa-olefina es de 1,2 g/10 min a 2,0 g/10 min. Todos los valores individuales y subrangos de 1,2 g/10 min a 2,0 g/10 min están incluidos y divulgados en la presente. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el índice de fusión del polímero de etileno/alfa-olefina es de 1,4 g/10 min a 2,0 g/10 min. En otras realizaciones, el índice de fusión del polímero de etileno/alfa-olefina es de 1,2 g/10 min a 1,8 g/10 min. En realizaciones adicionales, el índice de fusión del polímero de etileno/alfa-olefina es de 1,4 g/10 min a 1,7 g/10 min. El índice de fusión o  $I_{2,16}$ , para los polímeros en base a etileno se determina de acuerdo con ASTM D1238 a 190°C,  
40 2,16 kg.

El polímero de etileno/alfa-olefina tiene una velocidad de flujo en estado fundido,  $I_{10}/I_{2,16}$ , de 7,0 a 9,0. Todos los valores individuales y subrangos de 7,0 a 9,0 están incluidos y divulgados en la presente. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polímero de etileno/alfa-olefina puede tener una velocidad de flujo en estado fundido,  $I_{10}/I_{2,16}$ , de 7,2 a 9,0. En otras realizaciones, el polímero de etileno/alfa-olefina puede tener una velocidad de flujo en estado fundido,  $I_{10}/I_{2,16}$ , de 7,2 a 8,8. En realizaciones adicionales, el polímero de etileno/alfa-olefina puede tener una velocidad de flujo en estado fundido,  $I_{10}/I_{2,16}$ , de 7,2 a 8,6. En realizaciones adicionales, el polímero de etileno/alfa-olefina puede tener una velocidad de flujo en estado fundido,  $I_{10}/I_{2,16}$ , de 7,2 a 8,4. El índice de fusión o  $I_{10}$ , para los polímeros en base a etileno se determina de acuerdo con ASTM D1238 a 190°C, 10,0 kg.  
45

El polímero de etileno/alfa-olefina tiene una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ , donde  $M_w$  es el peso molecular promedio en peso y  $M_n$  es un peso molecular promedio en número, ambos medidos por cromatografía de permeación por gel) de menos de 5,5. Todos los valores individuales y subrangos de menos de 5,5 están incluidos y divulgados en la presente. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polímero de etileno/alfa-olefina puede tener una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de menos de o igual a 5,2, menos de o igual a 5,0, menos de o igual a 4,7, menos de o igual a 4,5 o menos de o igual a 4,2. En otras realizaciones, el polímero de etileno/alfa-olefina puede tener una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de 3,0 a 5,5, 3,0 a 5,2 o 3,0 a 5,0. En realizaciones adicionales, el polímero de etileno/alfa-olefina puede tener una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de 3,2 a 5,5, 3,2 a 5,2, 3,2 a 5,0, 3,2 a 4,7, 3,2 a 4,5 o 3,2 a 4,2.  
50  
55

En realizaciones en la presente, el polímero de etileno/alfa-olefina tiene una distribución de peso molecular unimodal según se determina por cromatografía de permeación por gel. Por ejemplo, el polímero de etileno/alfa-olefina puede tener una distribución de peso molecular unimodal de menos de 5,5. Todos los valores individuales y subrangos de  
60

menos de 5,5 están incluidos y divulgados en la presente. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polímero de etileno/alfa-olefina puede tener una distribución de peso molecular unimodal de menos de 5,2, menos de 5,0, menos de 4,7, menos de 4,5, menos de 4,2 o menos de 4,0. En otras realizaciones, el polímero de etileno/alfa-olefina puede tener una distribución de peso molecular unimodal ( $M_w/M_n$ ) de 3,0 a 5,5, 3,0 a 5,2 o 3,0 a 5,0. En realizaciones adicionales, el polímero de etileno/alfa-olefina puede tener una distribución de peso molecular unimodal ( $M_w/M_n$ ) de 3,2 a 5,5, 3,2 a 5,2, 3,2 a 5,0, 3,2 a 4,7, 3,2 a 4,5 o 3,2 a 4,2.

En realizaciones en la presente, el polímero de etileno/alfa-olefina puede incluir además uno o más aditivos. Ejemplos de aditivos adecuados incluyen antioxidantes, pigmentos, colorantes, estabilizadores UV, absorbentes UV, agentes de curado, co-agentes de reticulación, potenciadores y retardantes, auxiliares del procesamiento, rellenos, agentes de acoplamiento, absorbentes o estabilizadores ultravioleta, agentes antiestáticos, agentes de nucleación, agentes de deslizamiento, plastificantes, lubricantes, agentes de control de viscosidad, adherentes, agentes contra la formación de bloques, tensioactivos, aceites diluyentes, depuradores ácidos y desactivadores de metal. Los aditivos pueden usarse en cantidades en el rango de menos de aproximadamente 0,001%p a más de aproximadamente 10%p en base al peso del polímero de etileno/alfa-olefina.

## Artículos

En realizaciones en la presente, el polímero de etileno/alfa-olefina que se usa para formar una cinta, fibra o monofilamento de polietileno puede formarse de acuerdo con cualquier método conocido en la técnica. Tal como se usa en la presente, la cinta, fibra o monofilamento de polietileno se refiere a una cinta, fibra o monofilamento que se produce de 100% de polietileno del contenido de polímero total. "Polietileno" se refiere a polímeros que comprenden más de 50% en peso de unidades que se han derivado de monómero de etileno. Esto incluye homopolímeros o copolímeros de polietileno (lo que significa unidades derivadas de dos o más comonómeros). Formas comunes de polietileno conocidas en la técnica incluyen polietileno de baja densidad (LDPE); polietileno de baja densidad lineal (LLDPE); polietileno de densidad ultra baja (ULDPE); polietileno de densidad muy baja (VLDPE); polietileno de densidad baja lineal (incluyendo catalizadores de metaloceno y post-metaloceno) catalizado de geometría restringida, incluyendo resinas de baja densidad lineales o básicamente lineales (m-LLDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE).

La cinta, fibra o monofilamento pueden formarse por, por ejemplo, extrusión o hilado por fusión. La cinta, fibra o monofilamento pueden someterse opcionalmente a pasos de procesamiento adicionales, tales como, estiramiento, recocido, cortado, etc. El término cinta, fibra o monofilamento puede incluir un monofilamento, un multifilamento, una película, una fibra, un hilo, tal como, por ejemplo, hilo de cinta, hilo de cinta fibrilado o hilo de película cortada, un lazo continuo y/u otros materiales fibrosos estirados.

En realizaciones en la presente, la cinta puede estar orientada en dirección de la máquina a una relación de estiramiento predeterminada. Por ejemplo, la relación de estiramiento puede ser al menos 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7 o 1:8. Una cinta que está orientada en dirección de la máquina a una relación de estiramiento de al menos 1:5 exhibe las siguientes propiedades: un módulo de Young, según se midió de acuerdo con EN ISO 527-3, de más de 2.500 MPa; y una energía de tensión, según se midió de acuerdo con EN ISO 527-3, de más de 1,0 Julios.

Un artículo entrelazado, que puede referirse al entrelazado de dos o más cintas, fibras o monofilamentos cruzados entre sí, se forma a partir de una cinta, fibra o filamento de polietileno orientado en dirección de la máquina. Un artículo tejido, que puede referirse al entretejido de bucles de una o más cintas, fibras o monofilamentos, se forma a partir de una cinta, fibra o filamento de polietileno orientado en dirección de la máquina. Tal como se usa en la presente, el artículo entrelazado y los artículos tejidos pueden usarse para formar láminas, paños, vestimenta desechable, vestimenta protectora, telas de exterior, telas industriales, mallas, bolsas, cuerdas, cordaje y otros productos fibrosos. La cinta, fibra o filamento comprende un polímero de etileno/alfa-olefina que tiene una densidad mayor que 0,945 g/cc; un índice de fusión,  $I_{2,16}$ , mayor que 1,2 g/10 min a 2,0 g/10 min; una velocidad de flujo en estado fundido,  $I_{10}/I_{2,16}$ , entre 7,0 y 9,0; y una distribución de peso molecular,  $M_w/M_n$ , de menos de 5,5.

## Métodos de ensayo

A menos que se establezca lo contrario, se usan los siguientes métodos de ensayo. Todos los métodos de ensayo son corrientes a la fecha de esta divulgación.

### Densidad

Las mediciones se realizan de acuerdo con ASTM D792, Método B.

### Índice de fusión

El índice de fusión,  $I_{2,16}$ , para los polímeros en base a etileno se determina de acuerdo con ASTM D1238 a 190°C, 2,16 kg. El índice de fusión,  $I_{10}$ , para los polímeros en base a etileno se determina de acuerdo con ASTM D1238 a 190°C, 10,0 kg.

Cromatografía de permeación por gel

El sistema cromatográfico consiste en un cromatógrafo de GPC de alta temperatura (Valencia, España) PolymerChar HT-GPC-IR equipado con un detector IR4 interno. El compartimiento del horno del automuestreador se fija a 160° Celsius y el compartimiento de columna se fija a 145° Celsius.

5 Las columnas son 4 columnas de partículas de 20 micrones "Mixed A" Agilent PLgel que tienen una longitud de 200 mm y un diámetro interno de 7,5 mm. El disolvente cromatográfico es 1,2,4 triclorobenceno y contiene 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). El disolvente se agita y desgasifica usando un desgasificador de disolventes en línea de Agilent Technologies. El volumen de inyección es 200 microlitros y la tasa de flujo es 1,0 mililitros/minuto.

10 La calibración del conjunto de columnas GPC se realiza con 19 estándares "EasiCal" PS-1 (A y B) y PS-2 (A y B) de poliestireno de distribución de peso molecular reducido con pesos moleculares en el rango de 580 a 7.500.000 obtenidos de Agilent Technologies usando dos espátulas estándar que se disuelven en 7 mL de disolvente proporcionando aproximadamente una concentración de 10 mg / 7mL. Los estándares de poliestireno se disuelven a 160 grados Celsius con agitación suave durante 60 minutos. Los pesos moleculares pico de los estándares de poliestireno se convierten a pesos moleculares de polietileno usando la Ecuación 1 (según se describe en Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)).:

$$M_{polietileno} = A \times (M_{poliestireno})^B$$

(EQ1)

donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4315 y B es igual a 1,0.

20 Se usa un polinomio de quinto orden para ajustar los respectivos puntos de calibración equivalentes a polietileno. Se realizó un pequeño ajuste a A (de aproximadamente 0,415 a 0,44) para corregir para la resolución de columna y efectos de ampliación de banda de modo que el estándar NIST NBS 1475 se obtiene a 52.000 Mw.

El recuento en placas total del conjunto de columnas GPC se realiza con Eicosane (preparadas a 0,04 g en 50 mililitros de TCB y disueltas durante 20 minutos con agitación suave). El recuento de placas (Ecuación 2) y simetría (Ecuación 3) se midieron en una inyección de 200 microlitros de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$Recuento\ de\ placas = 5,54 * \left( \frac{RV_{Pico\ Máx}}{Ancho\ del\ pico\ a\ 1/2\ de\ altura} \right)^2$$

(EQ2)

25 donde RV es el volumen de retención en mililitros, el ancho de pico está en mililitros, el pico máx es la altura máxima del pico y la 1/2 de altura es la 1/2 de altura del máximo de pico.

$$Simetría = \frac{(Pico\ posterior\ RV\ un\ décimo\ de\ altura - RV_{Pico\ máx})}{(RV_{Pico\ máx} - Pico\ frontal\ RV\ un\ décimo\ de\ altura)}$$

(EQ3)

30 donde RV es el volumen de retención en mililitros y el ancho de pico está en mililitros, el pico máx es la posición máxima del pico, un décimo de altura es 1/10 de altura del pico máximo, pico posterior se refiere a la cola del pico en los volúmenes de retención más posteriores que el pico máx y el pico frontal se refiere al pico frontal en volúmenes de retención más tempranos que el pico máximo. El recuento de placas para el sistema cromatográfico debería ser mayor que 24.000 y la simetría debería ser entre 0,98 y 1,22.

35 Las muestras se preparan de manera semiautomática con el software PolymerChar "Instrument Control", en donde las muestras son seleccionadas según su peso a 1,5 g/L y el disolvente (contenía 200ppm BHT) se agrega a un vial cubierto de septo previamente burbujeado con nitrógeno, a través del automuestreador de alta temperatura PolymerChar. Las muestras se disuelven durante 2 horas a 160° Celsius a agitación de "baja velocidad".

40 Los cálculos de Mn, Mw y Mz se basan en resultados de GPC usando el detector IR4 interno (canal de medición) del cromatógrafo PolymerChar HT-GPC-IR de acuerdo con las Ecuaciones 4-6, usando el software PolymerChar GPCOne™, el cromatograma IR sustraído del valor del inicio en cada punto de recolección de datos separados equitativamente (i), y el peso molecular equivalente de polietileno obtenido de la curva de calibración estándar angosta para el punto (i) de la Ecuación 1.

$$M_n = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left( \frac{IR_i}{M_{\text{polietileno } i}} \right)}$$

(EQ 4)

$$M_w = \frac{\sum_i (IR_i * M_{\text{polietileno } i})}{\sum_i IR_i}$$

(EQ 5)

$$M_z = \frac{\sum_i (IR_i * M_{\text{polietileno } i}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{\text{polietileno } i})}$$

(EQ 6)

Para monitorear las desviaciones con el transcurso del tiempo, se introduce un marcador de tasa de flujo (decano) en cada muestra a través de una microbomba controlada con el sistema PolymerChar HT-GPC-IR. Este marcador de tasa de flujo se usa para corregir linealmente la tasa de flujo para cada muestra mediante la alineación del respectivo pico de decano dentro de la muestra a la del pico de decano dentro de la calibración de estándares reducidos. Cualquier cambio en el tiempo del pico del marcador de decano se asume entonces que está relacionado con un cambio lineal en la tasa de flujo y en la pendiente cromatográfica. Para facilitar la precisión más alta de una medición del RV del pico del marcador de flujo, se usa una rutina adecuada de los mínimos cuadrados para ajustar el pico del cromatograma de concentración del marcador de flujo a una ecuación cuadrática. El primer derivado de la ecuación cuadrática se usa entonces para resolver la verdadera posición del pico. Después de la calibración del sistema en base a un pico del marcador de flujo, la tasa de flujo efectiva (como una medición de la pendiente de calibración) se calcula como la Ecuación 7. El procesamiento del pico del marcador de flujo se realiza a través del software PolymerChar GPCOne™.

$$Tasa\ de\ flujo\ efectiva = Tasa\ de\ flujo\ nominal \times \frac{Marcador\ de\ flujo\ Calibración}{Marcador\ de\ flujo\ Observado} \quad (EQ7)$$

15 Módulo de Young y Módulo Secante al 2%

El módulo de Young y módulo secante al 2% se miden de acuerdo con ISO 527-3.

Energía de tensión

La energía de tensión se mide en una Máquina Instron de acuerdo con EN ISO 527-3.

### Ejemplos

20 Las realizaciones descritas en la presente pueden ilustrarse adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no restrictivos.

Preparación de la resina 1 de la invención

25 Se usó una composición de catalizador Ziegler-Natta que incluía un procatalizador que contenía magnesio y titanio y un cocatalizador. El procatalizador es un catalizador Ziegler Natta de  $MgCl_2$  soportado en titanio. El cocatalizador es trietilaluminio. El procatalizador puede tener una relación Ti:Mg entre 1,0:40 a 5,0:40. Los componentes del procatalizador y cocatalizador pueden estar en contacto antes de ingresar al reactor o en el reactor. El procatalizador puede, por ejemplo, ser cualquier otro catalizador Ziegler Natta en base a titanio. La relación molar Al:Ti del componente cocatalizador con el componente procatalizador puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1.

5 La resina 1 de la invención se preparó de la siguiente forma: la resina se produjo usando un sistema catalizador que comprende un catalizador Ziegler Natta caracterizado por una relación molar de Mg:Ti de 40:3.0 y un cocatalizador, 2,5% de trietilaluminio (TEAL), en un proceso de polimerización en solución. La relación molar de Al:Ti del componente cocatalizador con el componente procatalizador es 3,65:1. El etileno (C2) y 1-octeno (C8) se polimerizaron en un reactor de único bucle a una temperatura de 190 Celsius y una presión de 5,17 MPa (51,7 bar) de manómetro. La polimerización se inició en el reactor mediante alimentación continua de la suspensión catalizadora y solución cocatalizadora (trialquilaluminio, específicamente trietilaluminio o TEAL) en un reactor de bucle de solución, junto con etileno, hidrógeno, 1-octeno y disolvente de reciclaje (que contenía todos los componentes sin reaccionar). La solución del polímero producido en disolvente y monómeros sin reaccionar se retiró de manera continua del reactor y el catalizador se desactivó y neutralizó antes de que el polímero se separara de todos los otros compuestos en 2 tanques de venteo consecutivos. El disolvente separado y los compuestos sin reaccionar se reciclaron de vuelta al reactor.

Tabla 1 - Propiedades de resina de la invención y comparativa

	Densidad (g/cc)	Índice de fusión, I <sub>2,16</sub> (g/10 min)	I <sub>10</sub> (g/10 min)	I <sub>10</sub> /I <sub>2,16</sub>
Resina 1 de la invención	0,950	1,5	11,5	7,8
DOWLEX™ 2740G, comercializado por The Dow Chemical Company (Midland, MI)	0,940	1,0	7,7	7,7
ELITE™ 5940 ST, comercializado por The Dow Chemical Company (Midland, MI)	0,941	0,8	9,6	12

15 Tabla 2 - Propiedades GPC de resina de la invención y comparativa

	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>n</sub> (g/mol)	MWD (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )
Resina 1 de la invención	103.600	28.000	3,7
DOWLEX™ 2740G, disponible de The Dow Chemical Company (Midland, MI)	110.980	28.652	3,87
ELITE™ 5940 ST, comercializado por The Dow Chemical Company (Midland, MI)	97.691	14.650	6,67

20 Estas resinas se extruyeron en una película de 50 micrones usando un extrusor Covex de monocapa que tenía un extrusor de 45mm de diámetro con una relación longitud/diámetro de 38. El intervalo de troquel fue 1,5 mm y la película se sopló a una relación de soplado (BUR) de 2,0. La salida de la película fue de 30 Kg/h. Las películas se estiraron luego en una dirección de la máquina en una Línea de estiramiento Collin con relaciones de estiramiento de 1:4 a 1:7. La temperatura del horno fue 110°C. Las películas se midieron para determinar el módulo de Young, módulo secante al 2% y energía de tensión. Las Tablas 3 y 4 a continuación muestran los resultados.

Tabla 3 - Datos del módulo

		Relación de estiramiento					
		unidades	0	1:4	1:5	1:6	1:7
Película de Resina 1 de la invención	Módulo de Young	MPa	827,74	2126,1	2584,5	3105,2	3378,7
	Módulo Secante al 2%	MPa	491,09	1303,7	1632	1990,9	2161,6
	Espesor	µm	50,8	22,5	22,2	17,5	16,1
Película DOWLEX™ 2740G	Módulo de Young	MPa	667,14	1318,2	1800,2	2392,1	2850,2
	Módulo Secante al 2%	MPa	364,65	796,96	1150,1	1574,8	1901,3



	Espesor	µm	49,9	25,9	21,6	17,1	16,6
Película ELITE™ 5940 ST	Módulo de Young	MPa	669,14	974,22	1585,6	2474,7	3673,8
	Módulo Secante al 2%	MPa	378,79	555,89	1078,7	1718,3	2541,7
	Espesor	µm	50,1	31,8	25,1	20,6	17,4

Tabla 4 - Datos de energía de tensión

Relación de estiramiento	Película de resina 1 de la invención	Película DOWLEX™ 2740G	Película ELITE™ 5940 ST
1:4	2,51 Julios	2,95 Julios	2,91 Julios
1:5	2,09 Julios	2,07 Julios	1,43 Julios
1:6	1,85 Julios	1,45 Julios	0,82 Julios
1:7	1,34 Julios	0,75 Julios	0,57 Julios

5 Tal como se muestra en las Tablas 3 y 4, la película de la resina 1 de la invención tiene un módulo de Young por encima de 2.500 MPa a una relación de estiramiento de 1:5 y tiene una energía de tensión por encima de 1 Julio en la misma relación de estiramiento. La resina de la invención exhibe, a una relación de estiramiento de 1:7, un módulo de Young por encima de 3.000 MPa, mientras que es capaz de mantener una energía de tensión por encima de 1 Julio a la misma relación de estiramiento.

10 La cita de cualquier documento no es una admisión de que es técnica anterior con respecto a cualquier invención divulgada o reivindicada en la presente ni que sola, o en combinación con cualquier otra referencia o referencias, enseña, sugiere o divulga cualquier invención.

15 Aunque se han ilustrado y descrito realizaciones particulares de la presente invención, sería obvio para cualquier experto en la técnica que pueden realizarse otros diversos cambios y modificaciones sin alejarse del alcance de la invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas. Se pretende entonces cubrir en las reivindicaciones adjuntas todos dichos cambios y modificaciones que se encuentren dentro de su alcance.

**REIVINDICACIONES**

1. Una cinta, fibra o monofilamento de polietileno que comprende un polímero de etileno/alfa-olefina que tiene:
  - una densidad mayor que 0,945 g/cc según se determina de acuerdo con ASTM D-792;
  - un índice de fusión,  $I_{2,16}$ , de 1,2 g/10 min a 2,0 g/10 min según se determina de acuerdo con ASTM D1238 a 190°C, 2,16 kg;
  - una velocidad de flujo en estado fundido,  $I_{10}/I_{2,16}$ , entre 7,0 y 9,0 en donde  $I_{10}$  se determina de acuerdo con ASTM D1238 a 190°C, 10,0 kg; y
  - una distribución de peso molecular,  $M_w/M_n$ , de menos de 5,5, el  $M_w$  y  $M_n$  siendo medidos por cromatografía de permeación por gel;
- 5 en donde cuando la cinta, fibra o monofilamento están orientados en dirección de la máquina a una relación de estiramiento de al menos 1:5, la cinta, fibra o monofilamento exhibe las siguientes propiedades:
  - un módulo de Young, según se mide de acuerdo con EN ISO 527-3, de más de 2.500 MPa; y
  - una energía de tensión, según se mide de acuerdo con EN ISO 527-3, de más de 1,0 Julios;
- 10 en donde la cinta, fibra o monofilamento de polietileno se refiere a una cinta, fibra o monofilamento que se produce de 100% de polietileno del contenido de polímero total.
- 15
2. La cinta, fibra o monofilamento de la reivindicación 1, en donde el comonomero de alfa-olefina es una alfa-olefina  $C_4-C_{10}$ .
3. La cinta, fibra o monofilamento de la reivindicación 2, en donde el comonomero de alfa-olefina se selecciona del grupo que consiste en buteno, hexeno y octeno.
- 20
4. La cinta, fibra o monofilamento de la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno/alfa-olefina tiene una distribución de peso molecular unimodal según se determina por cromatografía de permeación por gel.
5. La cinta, fibra o monofilamento de la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno/alfa-olefina se produce en presencia de uno o más sistemas de catalizadores Ziegler-Natta.
- 25
6. La cinta, fibra o monofilamento de la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno/alfa-olefina se produce en un reactor de solución.
7. Un artículo tejido formado a partir de una cinta, fibra o monofilamento de polietileno orientado en dirección de la máquina que comprende un polímero de etileno/alfa-olefina que tiene:
  - una densidad mayor que 0,945 g/cc según se determina de acuerdo con ASTM D-792;
  - un índice de fusión,  $I_{2,16}$ , de 1,2 g/10 min a 2,0 g/10 min según se determina de acuerdo con ASTM D1238 a 190°C, 2,16 kg;
  - una velocidad de flujo en estado fundido,  $I_{10}/I_{2,16}$ , entre 7,0 y 9,0 en donde  $I_{10}$  se determina de acuerdo con ASTM D1238 a 190°C, 10,0 kg; y
  - una distribución de peso molecular,  $M_w/M_n$ , de menos de 5,5, el  $M_w$  y  $M_n$  siendo medidos por cromatografía de permeación por gel;
- 30 en donde cuando la cinta, fibra o monofilamento están orientados en dirección de la máquina a una relación de estiramiento de al menos 1:5, la cinta, fibra o monofilamento exhibe las siguientes propiedades:
  - un módulo de Young, según se mide de acuerdo con EN ISO 527-3, de más de 2.500 MPa; y
  - una energía de tensión, según se mide de acuerdo con EN ISO 527-3, de más de 1,0 Julios;
- 35 en donde la cinta, fibra o monofilamento de polietileno se refiere a una cinta, fibra o monofilamento que se produce de 100% de polietileno del contenido de polímero total.
- 40
8. Un artículo entrelazado formado a partir de una cinta, fibra o monofilamento de polietileno orientado en dirección de la máquina que comprende un polímero de etileno/alfa-olefina que tiene:
  - una densidad mayor que 0,945 g/cc según se determina de acuerdo con ASTM D-792;
  - un índice de fusión,  $I_{2,16}$ , de 1,2 g/10 min a 2,0 g/10 min según se determina de acuerdo con ASTM D1238 a 190°C, 2,16 kg;
- 45

## ES 2 765 241 T3

una velocidad de flujo en estado fundido,  $I_{10}/I_{2,16}$ , entre 7,0 y 9,0 en donde  $I_{10}$  se determina de acuerdo con ASTM D1238 a 190°C, 10,0 kg; y

una distribución de peso molecular,  $M_w/M_n$ , de menos de 5,5, el  $M_w$  y  $M_n$  siendo medidos por cromatografía de permeación por gel;

5 en donde cuando la cinta, fibra o monofilamento están orientados en dirección de la máquina a una relación de estiramiento de al menos 1:5, la cinta, fibra o monofilamento exhibe las siguientes propiedades:

un módulo de Young, según se mide de acuerdo con EN ISO 527-3, de más de 2.500 MPa; y

una energía de tensión, según se mide de acuerdo con EN ISO 527-3, de más de 1,0 Julios;

10 en donde la cinta, fibra o monofilamento de polietileno se refiere a una cinta, fibra o monofilamento que se produce de 100% de polietileno del contenido de polímero total.