



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 349 500**

(51) Int. Cl.:
D01F 6/06 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **00202005 .5**

(96) Fecha de presentación : **07.06.2000**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1059370**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **13.12.2000**

(54) Título: **Contracción reducida en fibras de polipropileno isotáctico obtenido por catálisis de metaloceno.**

(30) Prioridad: **09.06.1999 US 328924**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.01.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.01.2011

(73) Titular/es:
TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY
Zone Industrielle C
7181 Seneffe-Feluy, BE

(72) Inventor/es: **Nguyen, Jay y**
Gownder, Mohan

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 349 500 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).

pueden caracterizarse en términos de fórmula de proyección de Fisher. Utilizando la fórmula de proyección de Fisher, la secuencia estereoquímica del propileno isotáctico, como se muestra mediante la Fórmula (2), se describe de la siguiente manera:



Otra forma de describir la estructura es mediante la utilización de la RMN. La nomenclatura de la RMN de Bovey para una pentada isotáctica es ...mmmm... representando cada “m” una diada “meso”, o grupos metilo sucesivos sobre el mismo lado del plano de la cadena del polímero. Según se conoce en la técnica, cualquier desviación o inversión en la estructura de la cadena hace descender el grado de isotacticidad y cristalinidad del polímero.

Como contraste a la estructura isotáctica, los polímeros de propileno isotáctico son aquellos en los que los grupos metilo unidos a los átomos de carbono terciarios de unidades sucesivas monoméricas en la cadena del polímero se encuentran sobre lados alternos del plano del polímero. Utilizando la fórmula de proyección de Fisher, la estructura de propileno sindiotáctico puede mostrarse de la siguiente manera:

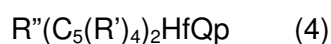


La pentada sindiotáctica correspondiente es rrrr, en la que cada r representa una diada racémica. Los polímeros sindiotácticos son semicristalinos y, al igual que los polímeros isotácticos, son insolubles en xileno. Esta cristalinidad distingue a ambos polímeros sindiotácticos e isotácticos de un polímero atáctico, que es no cristalino y altamente soluble en xileno. Un polímero atáctico presenta un orden no regular de configuraciones de unidades repetitivas en la cadena del polímero y forma esencialmente un producto ceroso. Los catalizadores que producen polipropileno sindiotáctico se dan a conocer en la

Patente de EEUU N° 4.892.851. Según se da a conocer en dicho documento, los catalizadores de metalloceno sindioespecíficos se caracterizan como estructuras puenteadas en las que un grupo Cp es estéricamente diferente de los otros. El dicloruro de isopropiliden (ciclopentadienil-1-fluorenil) zirconio se da a conocer específicamente en la patente 4.892.851 como un metalloceno sindioespecífico.

En la mayor parte de los casos, la configuración de polímero será, de preferencia, un

polímero predominantemente isotáctico o sindiotáctico con muy poco polímero atáctico. Los catalizadores que producen poliolefinas isotácticas se dan a conocer en las Patentes de EEUU N° 4.794.096 y 4.975.403. Estas patentes dan a conocer catalizadores estereorrígidos de metaloceno, quirales, que polimerizan olefinas para formar polímeros isotácticos y que son especialmente de utilidad en la polimerización de polipropileno altamente isotáctico. Según se da a conocer, por ejemplo, en la Patente de EEUU N° 4.794.096 anteriormente mencionada, la estereorrigidez en un ligando de metaloceno se imparte por medio de un puente estructural que se extiende entre los grupos ciclopentadienilo. En esta patente se dan a conocer, de forma específica, metalocenos estereorregulares de hafnio que pueden caracterizarse mediante la siguiente fórmula:



En la Fórmula (4), $(C_5(R')_4)$ es un grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido, R' es independientemente hidrógeno o un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y R'' es un puente estructural que se extiende entre los anillos ciclopentadienilo. Q es un halógeno o un radical hidrocarburo, tal como un alquilo, arilo, alquenilo, alquilarilo o arilalquilo, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y p es 2.

Los catalizadores de metaloceno, tales como los descritos anteriormente pueden usarse tanto en la forma que se denomina "metalocenos neutros" en los que como cocatalizador se utiliza un alumoxano, tal como metilalumoxano, como también pueden utilizarse en la forma que se denomina "metalocenos catiónicos", que incorporan un anión no coordinante estable y que normalmente no requieren la utilización de un alumoxano. Por ejemplo, los metalocenos catiónicos sindioespecíficos se dan a conocer en la Patente de EEUU N° 5.243.002, concedida a Razavi. Según se da a conocer en dicha patente, el catión de metaloceno se caracteriza por el ligando catiónico de metaloceno que tiene estructuras de anillos estéricamente disimilares, que se encuentran unidas a un átomo de metal de transición de coordinación, cargado positivamente. El catión de metaloceno se asocia con un contraión estable, no coordinante. Pueden establecerse relaciones similares para metalocenos isoespecíficos.

Los catalizadores utilizados en la polimerización de alfa olefinas pueden caracterizarse como catalizadores soportados, o como catalizadores no soportados, a los que algunas veces se hace referencia como catalizadores homogéneos. Los catalizadores de

metaloceno se utilizan frecuentemente como catalizadores no soportados u homogéneos, aunque, según se describe a continuación, pueden también utilizarse en componentes de catalizadores soportados. Los catalizadores soportados tradicionales son los denominados catalizadores de Ziegler-Natta “convencionales”, tales como el tetracloruro de titanio soportado sobre un dicloruro de magnesio activo, según se da a conocer, por ejemplo, en las Patentes de EEUU N° 4.298.718 y 4.544.717, ambas concedidas a Myer y col. Un componente catalizador soportado, según se da a conocer en la patente 4.298.718, de Myer, incluye tetracloruro de titanio soportado en un dihaluro de magnesio anhidro “activo”, tal como el dicloruro de magnesio o el dibromuro de magnesio. El componente catalizador soportado en la patente 4.298.718, de Myer se utiliza conjuntamente con un cocatalizador tal como un compuesto de alquilaluminio, por ejemplo, trietilaluminio (TEAL). La patente 4.544.717, de Myer, da a conocer un compuesto similar que puede también incorporar un compuesto donador de electrones que puede tener la forma de diversas aminas, fosfenos, ésteres, aldehídos y alcoholes.

Mientras que los catalizadores de metaloceno se proponen por lo general para uso como catalizadores homogéneos, también se sabe en la técnica que proporcionan catalizadores de metaloceno soportados. Según se da a conocer en las Patentes de EEUU N° 4.701.432 y 4.808.561, ambas concedidas a Welborn, puede utilizarse un componente de catalizador de metaloceno en la forma de un catalizador soportado. Como se describe en la patente 4.701.432, de Welborn, el soporte puede ser cualquier tipo de soporte tal como talco, un óxido inorgánico o un material de soporte resinoso, tal como una poliolefina. Los óxidos inorgánicos específicos incluyen la sílice y la alúmina, utilizados solos o en combinación con otros óxidos inorgánicos tales como magnesia (óxido de magnesio), circonia (óxido de circonio) y similares. Los compuestos de metales de transición no metaloceno, tales como tetracloruro de titanio también se incorporan en el componente del catalizador soportado. La patente 4.808.561, de Welborn, da a conocer un catalizador heterogéneo que está formado por la reacción de un metaloceno y un alumoxano en combinación con el material de soporte. En la Patente de EEUU N° 5.242.876, concedida a Shamshoum y col., se da a conocer un sistema catalizador toma la forma de un componente homogéneo de metaloceno y un componente heterogéneo, que puede ser un catalizador de Ziegler-Natta soportado “convencional”, por ejemplo un tetracloruro de titanio soportado. En la Patentes de EEUU N° 5.308.811, concedida a Suga y col., y en la Patente de EEUU N° 5.444.134, concedida a Matsumoto, se dan a conocer otros varios sistemas catalizadores que involucran catalizadores soportados de

metalloceno.

Los polímeros normalmente utilizados en la preparación de fibras estiradas de polipropileno se preparan normalmente según el uso de los catalizadores de Ziegler-Natta convencionales del tipo dado a conocer, por ejemplo, en las patentes mencionadas anteriormente, concedidas a Myer y col. Las Patentes de EEUU N° 4.560.734, concedida a Fujishita, y 5.318.734, concedida a Kozulla, dan a conocer la formación de fibras mediante calor, extrusión, hilado por fusión y estirado del polipropileno producido por medio de polipropileno isotáctico basado en tetracloruro de titanio. En particular, según se da a conocer en la patente de Kozulla, el polipropileno isotáctico de preferencia para uso en la formación de tales fibras tiene una distribución de pesos moleculares relativamente amplia (abreviada como MWD), según se determina por la relación del peso molecular promedio en peso (M_w) al peso molecular promedio en número (M_n) de aproximadamente 5,5 o superior. De preferencia, según se da a conocer en la patente de Kozulla, la distribución de pesos moleculares, M_w/M_n , es de al menos 7.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de fibras de polipropileno. El procedimiento incluye proporcionar un polímero de polipropileno con un índice de fluidez en estado fundido no superior a 25 gramos por 10 minutos. Este polímero incluye polipropileno isotáctico producido por la polimerización de propileno en presencia de un catalizador de metalloceno isoespecífico. A continuación se calienta el polímero hasta un estado fundido y se extrude formando una preforma de fibra. La preforma se hila y posteriormente se estira a una velocidad de recogida y una velocidad de estiramiento que proporcionan una relación de estiramiento no superior a 2,5, para producir una fibra de polipropileno continua. Las fibras basadas en polipropileno isotáctico catalizado por metalloceno demuestran propiedades de contracción mejoradas de al menos el 10% y en algunas relaciones de estiramiento de al menos el 25% sobre las propiedades de contracción de los polipropilenos isotácticos obtenidos por catálisis de Ziegler-Natta que tienen similares índices de fluidez en estado fundido. En el mismo procedimiento, cuando el polímero se calienta hasta un estado fundido, el polímero se calienta de preferencia en una zona de alimentación hasta una temperatura en el intervalo de 180 °C a 225 °C seguido por el calentamiento en una zona de extrusión hasta una temperatura en el intervalo de 215 °C a 240 °C inmediatamente antes de la extrusión

del polímero.

La presente invención abarca además un producto de fibra alargada que comprende una fibra de polipropileno estirada. La fibra se prepara a partir de un polipropileno isotáctico que tiene un índice de fluidez en estado fundido en el intervalo de 5 gramos por 10 minutos a 15 gramos por 10 minutos, polimerizado en presencia de un catalizador de metalloceno isoespecífico. La fibra se hila y se estira con una relación de estiramiento en el intervalo de 1,5 a 2,5 a una velocidad de estiramiento de al menos 1.000. La fibra tiene un porcentaje de contracción a 132 °C en el intervalo del 8% al 12%.

La presente invención abarca además un producto de fibra alargada que comprende una fibra de polipropileno estirada preparada a partir de un polipropileno isotáctico que tiene un índice de fluidez en estado fundido en el intervalo de 15 gramos por 10 minutos a 25 gramos por 10 minutos, polimerizado en presencia de un catalizador de metalloceno isoespecífico. La fibra se hila y se estira con una relación de estiramiento en el intervalo de 1,5 a 2,5 a una velocidad de estiramiento de al menos 1.000. La fibra tiene un porcentaje de contracción a 132 °C en el intervalo del 6% al 10%.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es una representación esquemática de una línea de hilado y estiramiento de fibras de ejemplo según Fourne.

La Figura 2 es un gráfico de la elongación en las ordenadas frente a la relación de estiramiento en las abscisas para polipropileno de bajo índice de fluidez en estado fundido preparado por catálisis con el catalizador de metalloceno y con un catalizador de Ziegler-Natta.

La Figura 3 es un gráfico de la tenacidad en la máxima elongación en las ordenadas frente a la relación de estiramiento en las abscisas para los tres polímeros representados en la Figura 2.

La Figura 4 es un gráfico de la tenacidad en una elongación del 5% en las ordenadas frente a la relación de estiramiento en las abscisas para los tres polímeros representados en la Figura 2.

La Figura 5 es un gráfico del módulo a una elongación del 5% en las ordenadas frente a la relación de estiramiento en las abcisas para los tres polímeros representados en la Figura 2.

5

La Figura 6 es un gráfico de la contracción en las ordenadas frente a la relación de estiramiento en las abcisas para los tres polímeros representados en la Figura 2.

La Figura 7 es un gráfico de la elongación en las ordenadas frente a la relación de estiramiento en las abcisas para el polipropileno con índice de fluidez en estado fundido medio preparado por catálisis con el catalizador de metalloceno y con un catalizador de Ziegler-Natta.

10

La Figura 8 es un gráfico de la tenacidad en la máxima elongación en las ordenadas frente a la relación de estiramiento en las abcisas para los tres polímeros representados en la Figura 7.

15

La Figura 9 es un gráfico de la tenacidad en una elongación del 5% en las ordenadas frente a la relación de estiramiento en las abcisas para los tres polímeros representados en la Figura 7.

20

La Figura 10 es un gráfico del módulo en una elongación del 5% en las ordenadas frente a la relación de estiramiento en las abcisas para los tres polímeros representados en la Figura 7.

25

La Figura 11 es un gráfico de la contracción en las ordenadas frente a la relación de estiramiento en las abcisas para los tres polímeros representados en la Figura 7.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

30

Los productos de fibra de la presente invención se forman usando un polímero de poliolefina configurado de manera particular, como se describe con más detalle a continuación, y usando cualquier procedimiento de hilado por fusión o "melt spinning" adecuado, tal como la línea de hilado de fibras de Fourne. El uso de catalizadores de metalloceno isoespecífico de acuerdo con la presente invención proporciona estructuras

35

de polipropileno isotáctico que pueden estar correlacionadas con características deseadas de la fibra, tales como la robustez, la tenacidad y la contracción, y en términos de la velocidad de estiramiento y las relaciones de estiramiento utilizadas durante el procedimiento de formación de las fibras.

5

Las fibras producidas de acuerdo con la presente invención pueden formarse por cualquier procedimiento de hilado por fusión adecuado, tal como el procedimiento de hilado por fusión de Fourne, como comprenderán los expertos en la técnica. Usando una máquina hiladora de fibras de Fourne **10** tal como la que se ilustra en la **Figura 1**, se hace pasar el polipropileno desde una tolva **14** a través de un intercambiador de calor **16** donde las pellas del polímero se calientan hasta una temperatura adecuada para la extrusión, 180-280 °C para el polipropileno obtenido por catálisis de metaloceno usado en el presente documento, y a continuación a través de una bomba dosificadora **18** (también denominada bomba de hilado) a una extrusora de hilado **20** (también denominada paquete de hilado). La porción de la máquina desde la tolva **14** hasta el paquete de hilado **20** se denomina colectivamente extrusora **12**. Las preformas de fibra **24** formadas de ese modo se enfrían en aire en la columna de apagado **22**, a continuación pasan a través de una acabadora de hilado **26**. Las fibras recogidas se aplican a continuación a través de uno o más dispositivos de tracción a un rodillo de recogida, ilustrado en esta forma de realización como los rodillos **28** (también denominados colectivamente Dispositivo de tracción 1. Estos rodillos funcionan a una velocidad de recogida deseada (denominada velocidad G1), 100-1500 metros por minuto, en la presente invención. Los filamentos formados de ese modo se retiran del rodillo de hilado hacia los rodillos de estirado **30** (también denominados colectivamente Dispositivo de tracción 2) que funcionan a una velocidad sustancialmente aumentada (la velocidad de estiramiento o velocidad G2) para producir la fibra estirada. La velocidad de estiramiento normalmente variará desde aproximadamente 500 hasta 4.000 metros por minuto y se hace funcionar con relación al dispositivo de tracción de recogida para proporcionar la relación de estiramiento deseada, normalmente dentro del intervalo desde 1,5:1 hasta 6:1. La fibra hilada y estirada se hace pasar a menudo a través de un texturizador **32** y posteriormente se enrolla en una devanadora **34**. Aunque la forma de realización y la descripción ilustrada abarca el hilado y el estiramiento de un hilo totalmente orientado, el mismo equipo puede también utilizarse para producir un hilo parcialmente orientado. En ese caso se excluye la etapa de estiramiento dejando solamente al acto del hilado del hilo fuera de la extrusora. Esta etapa se lleva a cabo a menudo conectando la devanadora **34** inmediatamente después

de la acabadora de hilado **26**, e implica ciertamente puentear los rodillos de estiramiento **30**. La fuerza del devanado/hilado del hilo fuera de la extrusora da como resultado cierta tensión y elongación, que orientan parcialmente el hilo, pero no proporciona los beneficios totales de un procedimiento completo de estiramiento. Para otra descripción de los procedimientos de hilado de fibras adecuados para uso en la presente invención, se hace referencia a la Patente N° 5.272.003 y a la Patente N° 5.318.734, mencionadas anteriormente.

El procedimiento de hilado por fusión de polipropileno puede denominarse como cristalización no isotérmica bajo elongación. La velocidad de cristalización en este procedimiento está altamente influenciada por la velocidad de recogida. En la producción de fibras de filamento continuo a granel (BCF) a nivel comercial, hay un procedimiento integrado de dos etapas que implica la etapa de hilado inicial (o recogida) y la posterior etapa de estiramiento. Esto da a las fibras las propiedades mecánicas requeridas tales como la tenacidad y la elongación. En el pasado, se han hecho intentos para eliminar este procedimiento integrado de dos etapas y reemplazarlo con una única etapa de hilado de alta velocidad. Se esperaba que el hilado de alta velocidad incorporase suficiente orientación en la fibra para dar una tenacidad y un módulo altos. Esta expectativa no fue alcanzada según se da a conocer en Ziabicki, "Development of Polymer Structure in High Speed Spinning," Proceedings of the International Symposium on Fiber Science and Technology, ISF-85, I-4, 1985. Como se discute en ese documento, al estudiar fibras PET, esto se debe principalmente a las fibras hiladas a alta velocidad que presentan un alto grado de cristalinidad y de orientación cristalina más que orientación amorfa. El alto enmarañamiento en la orientación amorfa impide el deslizamiento de las moléculas largas cuando se tensa dando a la fibra una alta tenacidad.

La presente invención implica el uso de polipropileno isotáctico polimerizado en presencia de catalizadores de metaloceno para producir fibras, tanto fibras parcialmente como totalmente orientadas con características de contracción mejoradas. Puesto que son aplicables en la mayoría de las fibras de propileno en las que se desea el uso del polipropileno isotáctico, la presente descripción se centra en el uso en procedimientos de fibras totalmente orientadas tales como el procedimiento de Foume. Debe reconocerse que la invención puede aplicarse a las fibras orientadas en general además de los detalles de aplicación específicos del procedimiento de Fourne que pueden imponer preocupaciones más rigurosas con respecto a la rotura y/o a la orientación de la fibra.

Las fibras orientadas se caracterizan en términos de determinadas características bien definidas con relación a sus estructuras estereorregulares y sus propiedades físicas, incluyendo las temperaturas de fusión y características de contracción, así como en

5 coeficientes de fricción relativamente bajos y módulos de resistencia relativamente altos. La presente invención está dirigida a las fibras que implican el uso de polipropileno isotáctico como un homopolímero. La presente invención también implica el uso de polipropileno isotáctico como componente principal en un copolímero de etileno-propileno o en combinación con un homopolímero de polipropileno atáctico o sindiotáctico.

10 La mezcla polimerizada a menudo incluirá además pequeñas cantidades (típicamente menos del 1 por ciento en peso, y típicamente menos del 0,5 por ciento en peso) de aditivos diseñados para mejorar otras propiedades físicas u ópticas. Tales mezclas pueden tener, por ejemplo, uno o más antioxidantes presentes en una cantidad que

15 representa en total no más del 0,25 por ciento en peso (en los ejemplos probados no más del 0,15 por ciento en peso) y unos o más neutralizadores de ácido presentes en una cantidad que representa en total no más del 0,25 por ciento en peso (en los ejemplos probados no más del 0,05 por ciento en peso). Aunque no están presentes en los ejemplos probados, también pueden estar presentes aditivos que actúan como agentes

20 “anti-bloque”, nuevamente en porcentajes relativamente bajos tales como no más del 1 por ciento en peso, de preferencia no más del 0,5 por ciento en peso, y aún de más preferencia no más del 0,25 por ciento en peso.

Como se ha analizado, la presente invención implica el uso de un catalizador de

25 metaloceno de polimerizar el propileno. Esta invención se centra en el uso de catalizadores de metaloceno estereoespecíficos. En general, como se analizó anteriormente, los metalocenos están caracterizados por la fórmula:



30 “Me” es la designación usada para el metal de transición genérico que define al catalizador de metaloceno, en el que Me es un metal del Grupo 4, 5 ó 6 de la tabla periódica de los elementos pero, de preferencia, es un metal del Grupo 4 ó 5 y de más preferencia un metal del Grupo 4, específicamente titanio, circonio o hafnio. El vanadio es

35 el más adecuado de los metales del Grupo 5. Para la presente invención, de mayor

preferencia Me es circonio.

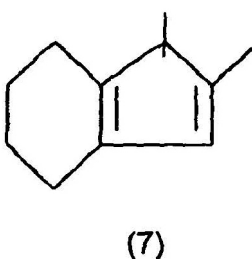
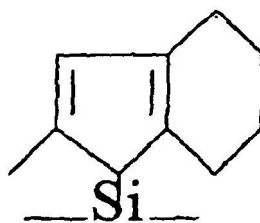
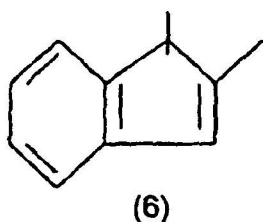
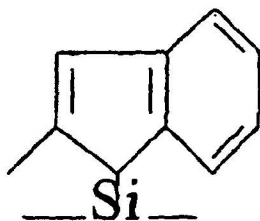
Para el puente estructural son también posibles diversas estructuras R" posibles. R" es un componente estable que forma puentes entre los dos anillos C₅(R')₄) para hacer que el catalizador sea estereorrígido. R" puede ser orgánico o inorgánico y puede incluir grupos que dependen de los restos que actúan como puente. Ejemplos de R" incluyen un radical alquileo que tiene 1-4 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo sustituido con silicio, un grupo hidrocarbilo sustituido con germanio, una fosfina de alquilo, una alquilamina, boro, nitrógeno, azufre, fósforo, aluminio o grupos que contienen estos elementos. Los grupos R" de preferencia son el metileno, etileno, metileno sustituido tal como isopropilideno y difenilmetileno, y restos alquilsilicio y cicloalquilsilicio tales como diciticlopropilsilicio, entre otros. Para la presente invención, resulta de mayor preferencia un puente de silicio, en particular un puente dimetilsililo.

Como se indicó previamente, una práctica preferida en la formación de fibras de polipropileno ha sido producir las fibras a partir de polipropileno isotáctico estereorregular producido por catalizadores soportados de Ziegler-Natta, es decir, catalizadores tales como tetracloruro de circonio o titanio soportados en soportes cristalinos tales como dicloruro de magnesio.

La Solicitud de Patente Canadiense N° 2.178.104 da a conocer polímeros de propileno preparados en presencia de catalizadores iso-específicos que incorporan estructuras del ligando bis(indenilo) muy sustituidas y el uso de tales polímeros en la formación de películas de polipropileno orientadas biaxialmente. Como se describe en la solicitud canadiense, los polímeros usados tienen una distribución de pesos moleculares muy estrecha, de preferencia inferior a tres, y puntos de fusión uniformes bien definidos. En cada caso las estructuras del ligando están sustituidas tanto en la parte del ciclopentilo de la estructura del indenilo (en la posición 2), como también en la parte aromática de la estructura del indenilo. Las estructuras trisustituidas parecen ser de preferencia, y se usan menos sustituyentes relativamente voluminosos en el caso de ligandos sustituidos con 2-metilo, 4-fenilo o los ligandos sustituidos con 2-etilo, 4-fenilo.

La presente invención puede llevarse a cabo con polipropileno isotáctico preparado en presencia de metalocenos, según se da a conocer en la solicitud de patente canadiense de Peiffer. Como alternativa, la presente invención puede llevarse a cabo utilizando un

polipropileno producido por un metaloceno isoespecífico basándose en una estructura de indenilo que esté monosustituída en la posición proximal y de otra manera insustituída, con la excepción de que el grupo indenilo puede estar hidrogenado en las posiciones 4, 5, 6 y 7. Por consiguiente, la estructura del ligando puede estar caracterizada por bis(2-
5 alquilindenilo) o 2-alkilindenilo hidrogenado racémicos unidos por puentes de sililo como se indica por medio de las siguientes fórmulas estructurales.



Un ejemplo específico es una estructura de ligando rac dimetil silil bis(2-metil indenilo).

Pueden usarse mezclas de metalocenos basados en indenilo mono y polisustituído para producir los polímeros usados en la presente invención. Los metalocenos basados en indenilo polisustituído pueden utilizarse conjuntamente con las estructuras de indenilo monosustituído mostradas anteriormente. En este caso, al menos el 10% del sistema

catalizador de metalloceno debe comprender la estructura del bis(indenilo) monosustituido. De preferencia, al menos el 25% del sistema catalizador comprende el metalloceno del bis(indenilo) monosustituido. El resto del sistema catalizador puede incluir metallocenos basados en indenilo polisustituido.

5

Los sistemas catalizadores de metalloceno o mezcla de metallocenos utilizados en la presente invención se usan en combinación con un cocatalizador de alumoxano como comprenderán bien los expertos en la técnica. Normalmente, se utilizará metilalumoxano como cocatalizador, pero pueden utilizarse otros diversos alumoxanos poliméricos, tales como etilalumoxano e isobutilalumoxano, en lugar de o en combinación con el metilalumoxano. El uso de tales cocatalizadores en los sistemas catalizadores basados en metalloceno es bien conocido en la técnica, según se da a conocer, por ejemplo, en la Patente de EEUU N° 4.975.403. Los así llamados cocatalizadores o barredores de alquilaluminio también se utilizan normalmente en combinación con los sistemas catalizadores de metalloceno y alumoxano. El alquilaluminio o los haluros de alquilaluminio adecuados incluyen el trimetilaluminio, el trietilaluminio (TEAL), el triisobutilaluminio (TIBAL) y el tri-n-octilaluminio (TNOAL). También pueden utilizarse mezclas de tales cocatalizadores para llevar a cabo la presente invención. Aunque los trialquilaluminios serán utilizados por lo general como barredores, debe reconocerse que los haluros de alquilaluminio, tales como el cloruro de dietilaluminio, el bromuro de dietilaluminio y el cloruro de dimetilaluminio o el bromuro de dimetilaluminio, pueden también utilizarse en la práctica de la presente invención.

Si bien los catalizadores de metalloceno utilizados en la presente invención pueden usarse como sistemas de catalizador homogéneo, de preferencia se los utiliza como catalizadores soportados. Los sistemas de catalizador soportado son bien conocidos en la técnica como catalizadores convencionales de Ziegler-Natta y de tipo metalloceno. Los soportes adecuados para uso en el soporte de los catalizadores de metalloceno se dan a conocer, por ejemplo, en la Patente de EEUU N° 4.701.432 de Welborn, e incluyen el talco, un óxido inorgánico o un material de soporte resinoso, tal como una poliolefina. Los óxidos inorgánicos específicos incluyen la sílice y la alúmina, usados solos o en combinación con otros óxidos inorgánicos tales como magnesia (óxido de magnesio), titania (óxido de titanio), circonia (óxido de circonio), y similares. Otros soportes para los catalizadores de metalloceno se dan a conocer en las Patentes de EEUU N° 5.308.811 concedida a Suga y col. y 5.444.134 concedida a Matsumoto. En ambas patentes los

soportes están caracterizados como diversos óxidos inorgánicos de área de superficie elevada o materiales análogos a arcilla. En la patente de Suga y col., los materiales de soporte están caracterizados como minerales de arcilla, compuestos estratificados con intercambio de iones, tierra de diatomeas, silicatos o zeolitas. Según lo explicado en el documento de Suga, los materiales de soporte de área de superficie elevada deben tener volúmenes de poros con radios de al menos de 20 Angstroms. Específicamente descritos y de preferencia en el documento de Suga son la arcilla y los minerales de arcilla tales como la montmorillonita. Los componentes del catalizador en el documento de Suga se prepararon mezclando el material de soporte, el metaloceno y un compuesto organoalumínico tal como trietilaluminio, trimetilaluminio, diversos cloruros, alcóxidos o hidruros de alquilaluminio, o un alumoxano tal como metilalumoxano, etilalumoxano, o similares. Los tres componentes pueden mezclarse juntos en cualquier orden, o pueden ponerse en contacto simultáneamente. La patente concedida a Matsumoto da a conocer de manera similar un catalizador soportado en el que el soporte puede estar proporcionado por vehículos de óxidos inorgánicos tales como SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , B_2O_3 , CaO , ZnO , BaO , ThO_2 y sus mezclas, tales como alúmina de sílice, la zeolita, la ferrita y las fibras de vidrio. Otros vehículos incluyen MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{O-Et})_2$, y polímeros tales como poliestireno, polietileno, polipropileno, poliestireno sustituido y poliarilato, almidones y carbón. Los vehículos se describen con un área de superficie de 50-500 m^2/g y un tamaño de partícula de 20-100 micrómetros. Pueden utilizarse soportes tales como los descritos anteriormente. Los soportes preferidos para uso en la realización la presente invención incluyen la sílice, con un área de superficie de 300-800 m^2/g y un tamaño de partícula de 5-10 micrómetros. Donde se utilizan mezclas de metalocenos para formular el sistema catalizador, el soporte puede tratarse con un cocatalizador organoalumínico, tal como TEAL o TIBAL, y posteriormente se pone en contacto con una disolución en hidrocarburo de los metalocenos seguido por las etapas de secado para eliminar el disolvente para llegar a obtener un sistema catalizador en partículas seco. Como alternativa, pueden utilizarse mezclas de metalocenos soportados por separado. Por consiguiente, donde se utiliza una mezcla de metalocenos, un primer metaloceno, tal como dicloruro de dimetilsilil bis(2-metilindenil) circonio racémico, puede estar soportado en un primer soporte de sílice. El segundo metaloceno disustituido, tal como dicloruro de dimetilsilil bis(2-metil, 4-fenil indenil) circonio racémico, puede estar soportado en un segundo soporte. Las dos cantidades de metalocenos soportados por separado pueden mezclarse juntas a continuación para formar una mezcla de catalizador heterogéneo que se utiliza en la reacción de polimerización.

De la descripción anterior, se reconocerá que la operación de formación de fibras puede modificarse en términos de polipropileno isotáctico y su catalizador de polimerización y en términos de parámetros de hilado de la fibra para producir fibras de características físicas deseadas durante una modalidad de funcionamiento y de otra característica o características físicas deseadas durante otra modalidad de funcionamiento. Los parámetros que pueden variarse incluyen la velocidad de estiramiento y la velocidad de hilado sobre intervalos deseados manteniendo la relación de estiramiento constante o variando la relación de estiramiento para tener incidencia sobre parámetros tales como el porcentaje de elongación y la tenacidad. De manera similar, en el curso de la operación de hilado de la fibra, puede realizarse un cambio de un polímero catalizado por un sistema catalizador a un polímero catalizado por un sistema catalizador diferente para tener incidencia sobre tales parámetros físicos de las fibras manteniendo la velocidad de estiramiento y/o la relación de estiramiento constantes o variando estos parámetros de hilado de la fibra. Como indican los datos experimentales, resulta deseable el uso de los polímeros de propileno preparados con catalizadores de metalloceno en términos de obtención de productos con buenas propiedades de contracción en condiciones de relación de estiramiento más bajas (por ejemplo en relaciones de estiramiento inferiores o iguales a 3,5 o de más preferencia inferiores o iguales a 3). Estas mejoras sobre los polímeros catalizados por Ziegler-Natta de similar índice de fluidez en estado fundido se obtienen sin cambios significativos o pérdidas en la robustez, la elongación o la tenacidad en las fibras resultantes.

En el trabajo experimental con respecto a la invención, se estudiaron dos series de tres polímeros de polipropileno isotáctico, teniendo cada serie dos polímeros (también denominados resinas) producidos por catálisis de metalloceno y un polímero (o resina) por catálisis con un catalizador soportado de Ziegler-Natta sometido a hilado de alta velocidad y estiramiento, para confirmar la capacidad de los polímeros basados en metalloceno para proporcionar propiedades de contracción mejoradas en relaciones de estiramiento bajas a medias sin pérdida significativa en otras propiedades mecánicas. Durante la operación de formación de fibras, el polímero es completamente amorfo en el estado fundido, está orientado parcialmente durante el estado de adelgazamiento o "draw down", y está altamente orientado durante el estiramiento en frío. Las dos series se agruparon basándose en similares índices de fluidez en estado fundido. Específicamente, la primera serie tenía índices de fluidez en estado fundido relativamente bajos (14, 9 y 11

g/10 minutos), mientras que la segunda serie tenía índices de fluidez en estado fundido medios (20, 19 y 22 g/10 minutos). Las pruebas adicionales realizadas con los índices de fluidez en estado fundido altos y muy altos (superiores a 30 g/10 minutos) no revelaron las mismas ventajas significativas en la relación de contracción entre los propilenos isotácticos polimerizados en presencia de un catalizador de metalloceno y los polimerizados en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta más tradicional. Los resultados de las pruebas proporcionan la indicación de ventajas significativas en la relación de contracción para índices de fluidez en estado fundido inferiores a 30 g/10 minutos.

Las operaciones de hilado por fusión y estiramiento se llevaron a cabo usando una hiladora trilobulada con 60 agujeros (0,3/0,7 mm) que producían los hilos totalmente orientados (FOY) de 10 denier por fibra (dpf) e hilos parcialmente orientados (POY) de 2 dpf. Las fibras se hilaron a sus temperaturas de fusión óptimas que variaban entre 200 °C y 230 °C. Las relaciones de estiramiento para los FOY aumentaron en etapas de 0,5 hasta su estiramiento máximo, con velocidad de tracción final (G2, también denominada como la velocidad de estiramiento) mantenida en 1000 m/min. Se recogieron muestras de aproximadamente 2400 denier en cada relación de estiramiento para realizar las pruebas de las propiedades. La fibra hilada se apagó a 2,0 mBares con aire frío a 10 °C. Las temperaturas de tracción se mantuvieron a 120 °C para la tracción de hilado (G1) y a 100 °C en el segundo dispositivo de tracción (G2). La densidad lineal deseada se mantuvo variando la velocidad de la bomba de hilado y la velocidad de la devanadora en consecuencia. En los experimentos con FOY la velocidad de estiramiento (G2) se mantuvo constante en 1000 m/min, con la velocidad de hilado (G1) gradualmente disminuida para obtener los aumentos por etapas de 0,5 en la relación de estiramiento. La operación comercial normal tiene velocidades de hilado y de estiramiento de aproximadamente 500 m/minuto y 1500 m/minuto respectivamente para proporcionar una relación de estiramiento de 3:1. Las limitaciones del material determinarían la extensión hasta la que podría aumentarse la relación de estiramiento. En el trabajo experimental tanto los dispositivos de tracción como la devanadora de Barmag en la línea de fibras de Fourne tienen una velocidad máxima de 6000 m/minuto.

Los siguientes ejemplos ilustran las ventajas inesperadas en la contracción proporcionadas por la presente invención. El ejemplo también proporciona una ilustración de los efectos de la presente invención en otras propiedades físicas y del procedimiento.

Ejemplo 1

En la primera serie de pruebas, se usaron varias resinas de homopolímeros de polipropileno isotáctico con “bajo” índice de fluidez en estado fundido. Dos de las tres resinas eran polipropilenos isotácticos que se habían generado por medio de un catalizador soportado de metalloceno, mientras la tercera resina era un polipropileno isotáctico generado por un catalizador soportado de Ziegler-Natta. Los dos polipropilenos isotácticos obtenidos por catálisis de metalloceno (MIPP 1 con MFI bajo (o “MIPP 1”) y MIPP 2 con MFI bajo (o “MIPP 2”)) y el polipropileno isotáctico obtenido por catálisis de Ziegler-Natta (ZNPP 1 con MFI bajo (o “ZNPP 1”)) se usaron para preparar hilos hilados por fusión en una máquina hiladora de fibras de Fourne. Se prepararon tanto hilos parcialmente orientados (POY) como hilos totalmente orientados (FOY).

Con respecto a las resinas de polímero usadas, MIPP 1 y MIPP 2 se generaron cada una usando un catalizador de metalloceno, específicamente un dicloruro de rac bis indenil circonio con puente de sililo. El MIPP 1 tenía un índice de fluidez en estado fundido de 14 gramos cada 10 minutos con una fracción soluble en xileno del 0,4%. El MIPP 1 también incluía los siguientes aditivos (identificados en el presente documento por los nombres comerciales bajo los que están disponibles comercialmente): Irganox 1010 (un antioxidante) en una cantidad del 0,073 por ciento en peso. Irganox 1076 (un antioxidante) en una cantidad del 0,005 por ciento en peso, Irgafos 168 (un antioxidante) en una cantidad del 0,05 por ciento en peso y estearato de calcio (un neutralizador de ácido) en una cantidad del 0,035 por ciento en peso.

El MIPP 2, como se indicó anteriormente, también se generó usando un catalizador de metalloceno, específicamente [“**FINA MiPP Broad MW**”]. El MIPP 2 tenía un índice de fluidez en estado fundido de 9 gramos por 10 minutos con un porcentaje de solubles en xileno del 0,5%. El MIPP 2 incluía los siguientes aditivos (identificados en el presente documento por los nombres comerciales bajo los que están disponibles comercialmente): Irganox 1076 (un antioxidante) en una cantidad del 0,01 por ciento en peso, Irgafos 168 (un antioxidante) en una cantidad del 0,095 por ciento en peso, Chimasorb 944 (un estabilizador UV) en una cantidad del 0,031 por ciento en peso y estearato de calcio (un neutralizador de ácido) en una cantidad del 0,047 por ciento en peso.

La muestra de ZNPP 1 se polimerizó usando un catalizador de Ziegler-Natta

convencional, más específicamente un catalizador soportado de tetracloruro de titanio del tipo dado a conocer en las patentes de Myer mencionadas anteriormente con un donador de electrones de ciclohexil metil dimetoxisilano. El ZNPP 1 tenía un índice de fluidez en estado fundido de 11 gramos por 10 minutos con una fracción soluble en xileno de 1,4%.

- 5 El ZNPP 1 incluía los siguientes aditivos (identificados en el presente documento por los nombres comerciales bajo los que están disponibles comercialmente): Irganox 1076 (un antioxidante) en una cantidad del 0,005 por ciento en peso, Ultrinox 626 (un antioxidante) en una cantidad del 0,086 por ciento en peso, Atmos 150 (un agente antiestático) en una cantidad del 0,033 por ciento en peso y estearato de calcio (un
- 10 neutralizador de ácido) en una cantidad del 0,066 por ciento en peso.

- Se observó por lo general que los polipropilenos de metalloceno de MIPP 1 y MIPP 2, con su estrecha distribución de pesos moleculares, tienen puntos de fusión más bajos que los polipropilenos de Ziegler-Natta con índice de fluidez en estado fundido comparable. La
- 15 Tabla 1, a continuación, muestra que el ZNPP1, el polipropileno de Ziegler-Natta, tenía un punto de fusión de 162 °C, que es al menos 10 °C más alto que el de los polímeros de metalloceno MIPP 1 y MIPP 2, cuyos puntos de fusión eran 152 °C y 151 °C, respectivamente. Los materiales de polipropileno isotáctico de metalloceno tenían una absorción del calor más baja para la fusión (endotérmica) y un desarrollo de calor más
- 20 bajo durante la recristalización por calor (exotérmica), demostrando que tienen un contenido cristalino más bajo que el polipropileno de Ziegler-Natta ZNPP 1.

TABLA 1

	MIPP 1 con MFI bajo	MIPP 2 con MFI bajo	ZNPP 1 con MFI bajo
DSC, 2ª fusión (°C)	152	151	162
dH, 2ª fusión (J/g)	93	90	107
DSC, recrist. (°C)	110	109	111
dH, recrist. (J/g)	-93	-91	-104

- 25 La Tabla 2 muestra los resultados de la cromatografía de permeación en gel. Los compuestos de metalloceno de MIPP 1 y MIPP 2 tienen una distribución de pesos moleculares más estrecha, según se muestra por el índice de polidispersidad (PDI) más bajo.

TABLA 2

	MIPP 1 con MFI bajo	MIPP 2 con MFI bajo	ZNPP 1 con MFI bajo
M_n (g/mol)	45.000	59.000	29.000
M_w (g/mol)	182.000	225.000	239.000
PDI	4,1	3,8	8,3
M_z (g/mol)	438.000	577.000	928.000

El procesamiento real de los hilos totalmente y parcialmente orientados de las resinas base se llevó a cabo en una línea de fibras de Fourne, como se trató anteriormente. Los detalles del procesamiento se muestran en la Tabla 3, a continuación. Las tres resinas se procesaron a una temperatura de fusión de 230 °C. Se observaron problemas en la alimentación de las pellas al extrusor para las dos resinas de los MIPP. La elevación de la temperatura de las zonas de la alimentación hasta 200° C pudo paliar el problema de la alimentación. Normalmente, la temperatura de la zona de alimentación es de aproximadamente 160 °C. El MIPP 1 mostró mayor hilabilidad (el filamento de POY de 2 dpf se rompió a 4500 m/min) y estirabilidad (el filamento de FOY de 10 dpf lo hizo a una relación de estiramiento de 4,5) comparado con las otras dos resinas. Aunque prometedoras, las tensiones de hilado y de estiramiento a una relación de estiramiento de 3:1 fueron considerablemente más bajas, lo que se traduce generalmente en una tenacidad más baja para este estiramiento.

TABLA 3

	MIPP 1 con MFI bajo	MIPP 2 con MFI bajo	ZNPP 1 con MFI bajo
MFI (g/10 min)	14	9	11
Temperatura de fusión (°C)	230	230	230
Carga del motor de la extrusora (Amp)	9	9,8	9
Velocidad de extrusora/bomba hiladora para hilar 2400 denier (rpm)	94/32	94/32	100/32
Hilabilidad a 2 dpf (m/min)	4500	2200	2700
Tensión de hilado a tensión 3:1 y G2 = 1000 m/min (gf)	44	60	67
Tensión de estiramiento a estiramiento 3:1 y G2 = 1000 m/min (gf)	1320	1800	2540
Estirabilidad a G2 = 1000 m/min	4,5	4,0	4,0

Se probaron las propiedades físicas de la serie de fibras producidas de cada muestra en una máquina de pruebas de tensión de Instron. Las **Figuras 2-6** reflejan los resultados de diferentes pruebas físicas realizadas en las fibras de 10 dpf. En cada una de las **Figuras 2-6**, el parámetro medido, como se describió anteriormente, se representó en las ordenadas frente a la relación de estiramiento bajo la que se orientaron las fibras, que se representó en las abscisas. En la **Figura 2**, la curva **100** ilustra la relación para el MIPP 1 entre la elongación en la rotura, medida en porcentaje, y relación de estiramiento. También en la **Figura 2**, la curva **102** ilustra la relación para el MIPP 2 entre la elongación en la rotura, medida en porcentaje, y la relación de estiramiento. También en la **Figura 2**, la curva **104** ilustra la relación para el ZNPP 1 entre la elongación en la rotura, medida en porcentaje, y la relación de estiramiento. En la **Figura 3**, la curva **110** ilustra la relación para el MIPP 1 entre la tenacidad en la máxima elongación, medida en gramos por denier, y la relación de estiramiento. También en la **Figura 3**, la curva **112** ilustra la relación para el MIPP 2 entre la tenacidad en la máxima elongación, medida en gramos por denier, y la relación de estiramiento. También en la **Figura 3**, la curva **114** ilustra la relación para el ZNPP 1 entre la tenacidad en la máxima elongación, medida en gramos por denier, y la relación de estiramiento. En la **Figura 4**, la curva **120** ilustra la relación para el MIPP 1 entre la tenacidad en una elongación del 5%, medida en gramos por denier, y la relación de estiramiento. También en la **Figura 4**, la curva **122** ilustra la relación para el MIPP 2 entre la tenacidad en una elongación del 5%, medida en gramos por denier, y la relación de estiramiento. También en la **Figura 4**, la curva **124** ilustra la relación para el ZNPP 1 entre la tenacidad en una elongación del 5%, medida en gramos por denier, y la relación de estiramiento. En la **Figura 5**, la curva **130** ilustra la relación para el MIPP 1 entre el módulo de tracción a una elongación del 5%, medido en MPa, y la relación de estiramiento. También en la **Figura 5**, la curva **132** ilustra la relación para el MIPP 2 entre el módulo de tracción a una elongación del 5%, medido en MPa, y la relación de estiramiento. También en la **Figura 5**, la curva **134** ilustra la relación para el ZNPP 1 entre el módulo de tracción a una elongación del 5%, medido en MPa, y la relación de estiramiento. Aunque estas propiedades físicas comparadas entre las muestras no son idénticas, muestran curvas similares en regiones similares, con la curva para ZNPP 1 en la mayoría de los casos agrupadas por las diferentes curvas de MIPP. Los valores de elongación para MIPP 1 y ZNPP 1 fueron ligeramente más altos en relaciones de estiramiento más bajas pero prácticamente iguales para los tres materiales con relaciones de estiramiento crecientes. Como se espera en base a las bajas tensiones de hilado y de estiramiento para MIPP 1, su tenacidad es más baja en comparación con

los otros dos materiales. Aunque no hay diferencias apreciables en la tenacidad en el 5% de elongación, el módulo de tracción al 5% de elongación distingue a los tres materiales.

Con respecto a la contracción, sin embargo, se pone de manifiesto una diferencia más significativa. En la **Figura 6**, la curva **140** ilustra la relación para el MIPP 1 entre la contracción, medida en porcentaje, y la relación de estiramiento. También en la **Figura 6**, la curva **142** ilustra la relación para el MIPP 2 entre la contracción, medida en porcentaje, y la relación de estiramiento. También en la **Figura 6**, la curva **144** ilustra la relación para el ZNPP 1 entre la contracción, medida en porcentaje, y la relación de estiramiento. Aunque la contracción para el ZNPP 1 comienza relativamente alta, aumenta al inicio y se reduce en relaciones de estiramiento más altas, la contracción para el MIPP 1 y el MIPP 2 no cambia de manera apreciable con la relación de estiramiento. Esto proporciona ventajas inesperadas de contracción reducida en relaciones de estiramiento más bajas para los polipropilenos isotácticos de “bajo” índice de fluidez en estado fundido.

Según se indica por medio de los datos anteriores, estos resultados parecerían señalar que se observan propiedades de contracción mejoradas para los polipropilenos isotácticos obtenidos por catálisis de metalloceno que tienen índices de fluidez en estado fundido en el intervalo de 5 gramos por 10 minutos a 15 gramos por 10 minutos, de más preferencia en el intervalo de 8 gramos por 10 minutos a 14 gramos por 10 minutos, sobre las propiedades de contracción esperadas de los polipropilenos isotácticos obtenidos por catálisis de Ziegler-Natta más tradicional. Esta mejora comienza en una relación de estiramiento de 3 y está totalmente presente en relaciones de estiramiento inferiores o iguales a 2,5, y de más preferencia en las relaciones de estiramiento en el intervalo de 1,5 a 2,5. Los porcentajes de contracción a 132 °C son al menos un 25% más bajos que los porcentajes de contracción a 132 °C para el polipropileno isotáctico obtenido por catálisis de Ziegler-Natta.

El trabajo que anticipa los resultados también revela resultados mejorados cuando los polipropilenos isotácticos de metalloceno se calientan en una zona de alimentación hasta una temperatura en el intervalo de 190 °C a 210 °C seguido por el calentamiento en una zona de extrusión en el intervalo de 225 °C a 235 °C inmediatamente antes de la extrusión.

Ejemplo 2

En la segunda serie de pruebas, se usaron varias resinas de homopolímeros de polipropileno isotáctico con índice de fluidez en estado fundido “medio”. Al igual que en la primera serie, dos de las tres resinas eran polipropilenos isotácticos que se habían generado por medio de un catalizador soportado de metaloceno, mientras que la tercera resina era un polipropileno isotáctico generado por un catalizador de Ziegler-Natta. Los dos polipropilenos isotácticos obtenidos por catálisis de metaloceno (MIPP 3 con MFI Medio (o “MIPP 3”) y MIPP 4 con MFI Medio (o “MIPP 4”)) y el polipropileno isotáctico obtenido por catálisis de Ziegler-Natta (ZNPP 2 con MFI Medio (o “ZNPP 2”)) se usaron para preparar hilos hilados por fusión en una máquina hiladora de fibras de Fourne. Se prepararon tanto hilos parcialmente orientados (POY) como hilos totalmente orientados (FOY).

Con respecto a las resinas de polímero usadas, los MIPP 3 y MIPP 4 se generaron cada uno por medio de polimerización del propileno usando un catalizador de metaloceno del tipo descrito previamente para producir una distribución de pesos moleculares más estrecha que los MIPP2 y PIPP2. El MIPP 3 tenía un índice de fluidez en estado fundido de 20 gramos por 10 minutos con una fracción soluble en xileno del 0,46%. El MIPP 3 también incluía los siguientes aditivos (identificados en el presente documento por los nombres comerciales bajo los que están disponibles comercialmente): Irganox 1010 (un antioxidante) en una cantidad del 0,065 por ciento en peso, Irgafos 1076 (un antioxidante) en una cantidad del 0,005 por ciento en peso, Irgafos 168 (un antioxidante) en una cantidad del 0,05 por ciento en peso y estearato de calcio (un neutralizador de ácido) en una cantidad del 0,047 por ciento en peso.

El MIPP 4 tenía un índice de fluidez en estado fundido de 19 gramos por 10 minutos con un porcentaje de solubles en xileno del 0,39%. El MIPP 4 incluía los siguientes aditivos (identificados en el presente documento por los nombres comerciales bajo los que están disponibles comercialmente): Irganox 1076 (un antioxidante) en una cantidad del 0,005 por ciento en peso, Irgafos 168 (un antioxidante) en una cantidad del 0,1 por ciento en peso, Chimasorb 944 (un estabilizador UV) en una cantidad del 0,038 por ciento en peso y estearato de calcio (un neutralizador de ácido) en una cantidad del 0,05 por ciento en peso.

La muestra de ZNPP 2 se polimerizó usando un catalizador soportado de Ziegler-Natta convencional, específicamente del tipo descrito anteriormente. El ZNPP 2 tenía un índice de fluidez en estado fundido de 22 gramos por 10 minutos con una fracción soluble en xileno del 2,18%. El ZNPP 2 incluía los siguientes aditivos (identificados en el presente documento por los nombres comerciales bajo los que están disponibles comercialmente):

5 Irganox 1076 (un antioxidante) en una cantidad del 0,005 por ciento en peso, Irganox 3114 (un antioxidante) en una cantidad del 0,068 por ciento en peso, Irgafos 168 (un antioxidante) en una cantidad del 0,059 por ciento en peso, Atmos 150 (un agente antiestático) en una cantidad del 0,029 por ciento en peso y estearato de calcio (un

10 neutralizador de ácido) en una cantidad del 0,064 por ciento en peso.

Se observó por lo general que los polipropilenos de metalloceno de MIPP 3 y de MIPP 4, con su estrecha distribución de pesos moleculares, tienen puntos de fusión más bajos que los polipropilenos de Ziegler-Natta con índice de fluidez en estado fundido

15 comparable. La Tabla 4, a continuación, muestra que el ZNPP2, el polipropileno de Ziegler-Natta, tenía un punto de fusión de 162 °C, que es al menos 10 °C más alto que el de los polímeros de metalloceno MIPP 1 y MIPP 2, cuyo punto de fusión eran de 152 °C para ambos. Los materiales de polipropileno isotáctico de metalloceno tenían una absorción del calor más baja para la fusión (endotérmica) y un desarrollo de calor más

20 bajo durante la recristalización por calor (exotérmica), demostrando que tienen un contenido cristalino más bajo que el polipropileno de Ziegler-Natta ZNPP 2.

TABLA 4

	MIPP 3 con MFI medio	MIPP 4 con MFI medio	ZNPP 2 con MFI medio
DSC, 2ª fusión (°C)	152	152	162
dH, 2ª fusión (J/g)	91	92	100
DSC, recrist. (°C)	109	106	112
dH, recrist. (J/g)	-89	-91	-101

25 La Tabla 5 muestra los resultados de la cromatografía de permeación en gel para los dos MIPP. No se muestran los resultados comparativos para ZNPP2.

TABLA 5

	MIPP 3 con MFI media	MIPP 4 con MFI media	ZNPP 2 con MFI media
M _n (g/mol)	57.000	79.000	-----
M _w (g/mol)	230.000	233.000	-----
PDI	4,0	2,9	-----
M _z (g/mol)	534.000	495.000	-----

El procesamiento real de los hilos totalmente y parcialmente orientados de las resinas base se llevó a cabo en una línea de fibras de Fourne, como se trató anteriormente. Los detalles del procesamiento se muestran en la Tabla 6, a continuación. Las dos resinas catalizadas por metaloceno se procesaron a temperaturas de fusión de 220 °C y 210 °C, respectivamente, procesándose la resina catalizada por Ziegler-Natta a 220 °C. Se observaron nuevamente problemas en la alimentación de las pellas al extrusor para las dos resinas de los MIPP. La elevación de la temperatura de las zonas de la alimentación hasta 220° C pudo paliar el problema de la alimentación. La hilabilidad de las dos resinas MIPP fue más baja que la de ZNPP 2, pero las relaciones de estiramiento máximas fueron ligeramente superiores. También, las tensiones de hilado y de estiramiento para MIPP3 y MIPP4 fueron más bajas durante el procedimiento de hilado.

TABLA 6

	MIPP 3 con MFI medio	MIPP 4 con MFI medio	ZNPP 2 con MFI medio
MFI (g/10 minutos)	20	19	22
Temperatura de fusión (°C)	220	210	220
Carga del motor de la extrusora (Amp)	8	9,5	7,5
Velocidad de extrusora/bomba hiladora para hilar 2400 denier (rpm)	94/32	94/32	----/32
Hilabilidad a 2 dpf (m/min)	2600	3000	3500
Tensión de hilado a tensión 3:1 y G2 = 1000 m/min (gf)	47	41	55
Tensión de estiramiento a estiramiento 3:1 y G2 = 1000 m/min (gf)	1400	1200	2100
Estirabilidad a G2 = 1000 m/min	4,5	4,5	4,0

Se probaron las propiedades físicas de la serie de fibras producidas de cada muestra en una máquina de pruebas de tensión de Instron. Las **Figuras 7-11** reflejan los resultados de diversas pruebas físicas realizadas en las fibras de 10 dpf. En cada una de las **Figuras 7-11**, el parámetro medido, como se describió anteriormente, se representó en las ordenadas frente a la relación de estiramiento bajo la que se orientaron las fibras, que se representó en las abscisas. En la **Figura 7**, la curva **200** ilustra la relación para el MIPP 3 entre la elongación en la rotura, medida en porcentaje, y relación de estiramiento. También en la **Figura 7**, la curva **202** ilustra la relación para el MIPP 4 entre la elongación en la rotura, medida en porcentaje, y la relación de estiramiento. También en la **Figura 7**, la curva **204** ilustra la relación para el ZNPP 2 entre la elongación en la rotura, medida en porcentaje, y la relación de estiramiento. En la **Figura 8**, la curva **210** ilustra la relación para el MIPP 3 entre la tenacidad en la máxima elongación, medida en gramos por denier, y la relación de estiramiento. También en la **Figura 8**, la curva **212** ilustra la relación para el MIPP 4 entre la tenacidad en la máxima elongación, medida en gramos por denier, y la relación de estiramiento. También en la **Figura 8**, la curva **214** ilustra la relación para el ZNPP 2 entre la tenacidad en la máxima elongación, medida en gramos por denier, y la relación de estiramiento. En la **Figura 9**, la curva **220** ilustra la relación para el MIPP 3 entre la tenacidad en una elongación del 5%, medida en gramos por denier, y la relación de estiramiento. También en la **Figura 9** la curva **222** ilustra la relación para el MIPP 4 entre la tenacidad en una elongación del 5%, medida en gramos por denier, y la relación de estiramiento. También en la **Figura 9**, la curva **224** ilustra la relación para el ZNPP 2 entre la tenacidad en una elongación del 5%, medida en gramos por denier, y la relación de estiramiento. En la **Figura 10**, la curva **230** ilustra la relación para el MIPP 3 entre el módulo de tracción a una elongación del 5%, medido en MPa, y la relación de estiramiento. También en la **Figura 10**, la curva **232** ilustra la relación para el MIPP 4 entre el módulo de tracción a una elongación del 5%, medido en MPa, y la relación de estiramiento. También en la **Figura 10**, la curva **234** ilustra la relación para el ZNPP 2 entre el módulo de tracción a una elongación del 5%, medido en MPa, y la relación de estiramiento. Aunque estas propiedades físicas comparadas entre las muestras no son idénticas, muestran curvas similares en regiones similares, con la curva para ZNPP 2 en la mayoría de los casos próxima a, o agrupada por, las diferentes curvas de MIPP. La elongación para el MIPP 4 es ligeramente más alta en relaciones de estiramiento medias que para MIPP 3 y ZNPP 2. Un tanto sorprendente, MIPP 3, que mostró tensiones de estiramiento más bajas, no tuvo una disminución de la tenacidad con la relación de estiramiento. No hubo diferencias en los valores de tenacidad entre las tres

resinas a bajas extensiones. Los valores del módulo de tracción al 5% de extensión para MIPP 3 y ZNPP 2 fueron más altos que para MIPP 4.

Con respecto a la contracción, sin embargo, se pone de manifiesto la misma tendencia inesperada. En la **Figura 11**, la curva **240** ilustra la relación para el MIPP 3 entre la contracción, medida en porcentaje, y la relación de estiramiento. También en la **Figura 11**, la curva **242** ilustra la relación para el MIPP 4 entre la contracción, medida en porcentaje, y la relación de estiramiento. También en la **Figura 11**, la curva **244** ilustra la relación para el ZNPP 2 entre la contracción, medida en porcentaje, y la relación de estiramiento. La contracción para el ZNPP 2 comienza relativamente alta, aumenta al inicio y se reduce en relaciones de estiramiento más altas. Los valores de contracción para MIPP 3 y MIPP 4 no cambiaron de manera apreciable con la relación de estiramiento. Esto proporciona ventajas inesperadas de contracción reducida en relaciones de estiramiento más bajas también para los polipropilenos isotácticos de índice de fluidez en estado fundido “medio”.

Estos resultados indican propiedades de contracción mejoradas para los polipropilenos isotácticos obtenidos por catálisis de metalloceno que tienen índices de fluidez en estado fundido en el intervalo de 15 gramos por 10 minutos a 25 gramos por 10 minutos, de más preferencia en el intervalo de 18 gramos por 10 minutos a 21 gramos por 10 minutos, sobre las propiedades de contracción esperadas de polipropilenos isotácticos obtenidos por catálisis de Ziegler-Natta más tradicional. Esta mejora comienza en una relación de estiramiento de 3,5 y está totalmente presente en relaciones de estiramiento menores o iguales a 3,0, y de más preferencia en las relaciones de estiramiento en el intervalo de 1,5 a 2,5. Los porcentajes de contracción a 132 °C son al menos un 10% más bajos que los porcentajes de contracción a 132 °C para el polipropileno isotáctico obtenido por catálisis de Ziegler-Natta en relaciones de estiramiento inferiores a 3,0 y al menos 25% más bajos en relaciones de estiramiento en el intervalo de 1,5 a 2,5.

El trabajo que anticipa los resultados también reveló resultados mejorados cuando los polipropilenos isotácticos de metalloceno se calientan en una zona de alimentación hasta una temperatura en el intervalo de 215 °C a 225 °C seguido por el calentamiento en una zona de extrusión en el intervalo de 205 °C a 225 °C inmediatamente antes de la extrusión.

Sin embargo, en las pruebas para polipropilenos isotácticos con índice de fluidez en estado fundido “más alto” (índice de fluidez en estado fundido de aproximadamente 30 gramos por 10 minutos y superior), no hubo pruebas constantes de esta diferencia entre el polipropileno isotáctico catalizado por metaloceno y el polipropileno isotáctico catalizado por Ziegler-Natta más tradicional.

Otra forma de realización de la presente invención implica el funcionamiento de una línea de producción de fibras en la que pueden hacerse cambios en la alimentación de polímeros de propileno isotáctico entre un polipropileno isotáctico de Ziegler-Natta y un polipropileno isotáctico de metaloceno. Por ejemplo, para cumplir los parámetros de diseño para un producto específico, se puede hacer funcionar la línea usando un polímero de propileno isotáctico producido por polimerización de propileno en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta convencional del tipo descrito, por ejemplo, en la patente concedida a Myer y col. mencionada anteriormente. El ejemplo específico de tal polipropileno basado en Ziegler-Natta sería un propileno producido por la homopolimerización del propileno en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, específicamente un catalizador soportado de tetracloruro de titanio en dicloruro de magnesio. Cuando se desea obtener las ventajas de un parámetro diferente del producto producido por un polipropileno isotáctico obtenido por catálisis de metaloceno de acuerdo con la presente invención, el producto del polímero de propileno suministrado a la etapa precalentamiento y de extrusión se cambia a un polímero obtenido por catálisis de metaloceno producido por la homopolimerización del propileno en presencia de un catalizador de metaloceno, de preferencia un catalizador de metaloceno con puentes de silicio, con circonio como el metal de transición.

Un procedimiento de preferencia que implemente esta forma de realización producirá fibras de polipropileno usando primero el polipropileno catalizado de Ziegler-Natta seguido por el uso del polipropileno catalizado con metaloceno. Inicialmente, se suministrará al sistema un polímero de polipropileno con un índice de fluidez en estado fundido no superior a 25 gramos por 10 minutos, que comprenda el polipropileno isotáctico producido por la polimerización del polipropileno en presencia de un catalizador isoespecífico de Ziegler-Natta. A esto le seguirá el calentamiento del polímero de polipropileno hasta un estado fundido y la extrusión de dicho polímero fundido para formar una primera preforma de fibra. La primera preforma de fibra se hilará a una velocidad de recogida de al menos de 333 metros por minuto y posteriormente se estirará

en una velocidad de estiramiento de al menos 500 metros por minuto con las dos velocidades seleccionadas para proporcionar una relación de estiramiento no superior a 3. Esto producirá una primera fibra de polipropileno continua con un porcentaje de contracción definido a 132 °C. Si a continuación se desea un porcentaje de contracción mejorado, el procedimiento podrá continuarse proporcionando un polímero de polipropileno con un índice de fluidez en estado fundido no superior a 25 gramos por 10 minutos, pero en este caso se utilizará un polímero producido por la polimerización de polipropileno en presencia de un catalizador de metalloceno isoespecífico. Este polímero también se calentará hasta un estado fundido y se extrudirá para formar una segunda preforma de fibra. La segunda preforma de fibra se hilará a una velocidad de recogida de al menos 333 metros por minuto y posteriormente se estirará a una velocidad de estiramiento de al menos 500 metros por minuto con las dos velocidades seleccionadas para proporcionar una relación de estiramiento en el intervalo de 1,5 a 3 para producir una segunda fibra de polipropileno continua. Sería deseable que esta fibra (la fibra catalizada con metalloceno) tuviese un porcentaje de contracción a 132 °C que fuera al menos un 25% más bajo que el porcentaje de contracción definido de la primera fibra continua de polipropileno (catalizado con Ziegler-Natta), como se pone en evidencia en los ejemplos del presente documento. En algunos casos, en particular donde pudieran desearse relaciones de estiramiento más altas, el porcentaje de contracción de la segunda fibra continua de polipropileno (catalizado con metalloceno) será de manera deseable al menos un 10% más bajo que el porcentaje de contracción definido de la primera fibra continua de polipropileno (catalizado con Ziegler-Natta).

En resumen, las propiedades de contracción mejoradas en fibras hiladas y estiradas pueden obtenerse en polipropilenos isotácticos catalizados con metalloceno, en los que los índices de fluidez en estado fundido no sean superiores a 25 gramos por 10 minutos, y en los que las relaciones de estiramiento no sean superiores a 3. Para algunas aplicaciones de formación de fibras la velocidad de recogida es de preferencia de al menos 333 metros por minuto y la velocidad de estiramiento no es mayor de 1.000 metros por minuto. Como alternativa, para algunos procesos comerciales de mayor velocidad, la velocidad de recogida es de preferencia de al menos 1.000 metros por minuto y la velocidad de estiramiento es de preferencia no superior a 3.000 metros por minuto.

En cualquier caso, aunque ciertamente no son elementos necesarios, otras

características de preferencia del proceso incluyen el aumento de la temperatura en la zona de alimentación (la primera porción de la extrusora inmediatamente después de la inserción a través de la tolva en el ejemplo anteriormente analizado) por encima de la que se espera normalmente. El polipropileno isotáctico catalizado con metaloceno de preferencia se calienta en la zona de alimentación a una temperatura en el intervalo de 180 °C a 225 °C seguido por el calentamiento en la zona de extrusión a una temperatura en el intervalo de 215 °C a 240 °C inmediatamente antes de la extrusión del polímero de polipropileno isotáctico.

Reivindicaciones

1. Un procedimiento para la producción de fibras de polipropileno, que comprende:

5 a) proporcionar un polímero de polipropileno con un índice de fluidez en estado fundido no superior a 25 gramos por 10 minutos, que comprende polipropileno isotáctico producido por medio de polimerización del propileno en presencia de un catalizador de metalloceno isoespecífico;

10 b) calentar dicho polímero de polipropileno hasta un estado fundido y extrudir dicho polímero fundido para formar una preforma de fibra; y

c) hilar dicha preforma de fibra y estirar posteriormente dicha preforma a una velocidad de recogida y a una velocidad de estiramiento que proporcionen una relación de estiramiento no superior a 2,5 para producir una fibra de polipropileno continua.

15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la relación de estiramiento es de 1,5 a 2,5.

20 3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha fibra está formada a una velocidad de recogida de al menos 333 metros por minuto y a una velocidad de estiramiento no superior a 1.000 metros por minuto, que proporcionan una relación de estiramiento no superior a 2,5.

25 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que fibra está formada a una velocidad de recogida de al menos 1.000 metros por minuto y a una velocidad de estiramiento no superior a 3.000 metros por minuto, que proporcionan una relación de estiramiento no superior a 2,5.

30 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho polímero de polipropileno tiene un índice de fluidez en estado fundido en el intervalo de 15 gramos por 10 minutos a 25 gramos por 10 minutos.

35 6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que dicho polímero de polipropileno tiene un índice de fluidez en estado fundido en el intervalo de 18 gramos por 10 minutos a 21 gramos por 10 minutos.

7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho polímero de polipropileno tiene un índice de fluidez en estado fundido en el intervalo de 5 gramos por 10 minutos a 15 gramos por 10 minutos.

5 8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicho polímero de polipropileno tiene un índice de fluidez en estado fundido en el intervalo de 8 gramos por 10 minutos a 14 gramos por 10 minutos.

10 9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho polímero de polipropileno se calienta en una zona de alimentación hasta una temperatura en el intervalo de 180 °C a 225 °C seguido por el calentamiento en una zona de extrusión hasta una temperatura en el intervalo de 215 °C a 240 °C inmediatamente antes de dicha extrusión de dicho polímero de polipropileno.

15 10. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que dicho polímero de polipropileno se calienta en una zona de alimentación hasta una temperatura en el intervalo de 215 °C a 225 °C seguido por el calentamiento en una zona de extrusión hasta una temperatura en el intervalo de 205 °C a 225 °C inmediatamente antes de dicha extrusión de dicho polímero de polipropileno.

20 11. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicho polímero de polipropileno se calienta en una zona de alimentación hasta una temperatura en el intervalo de 190 °C a 210 °C seguido por el calentamiento en una zona de extrusión hasta una temperatura en el intervalo de 225 °C a 235 °C inmediatamente antes de dicha extrusión de dicho polímero de polipropileno.

25 12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho catalizador de metalloceno iso-específico está **caracterizado por** un ligando puenteado de bis(indenilo) en el que el ligando indenilo es enantiomórfico y puede estar sustituido o insustituido.

30 13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la estructura del ligando está **caracterizada por** bis(2-alquilindenilo) o 2-alquilindenilo hidrogenado racémicos unidos por puentes de sililo.

35 14. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho catalizador de metalloceno

isoespecífico está basado en una estructura de indenilo que está monosustituida en la posición proximal y de otra manera insustituida, con la excepción de que el grupo indenilo puede estar hidrogenado en las posiciones 4, 5, 6 y 7.

5 **15.** Un procedimiento para la producción de fibras de polipropileno que tienen parámetros de diseño para un producto específico, que comprende:

10 a. proporcionar un polímero de polipropileno con un índice de fluidez en estado fundido no superior a 25 gramos por 10 minutos, que comprende polipropileno isotáctico producido por medio de polimerización del propileno en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta isoespecífico;

 b. calentar dicho polímero de polipropileno hasta un estado fundido y extrudir dicho polímero fundido para formar una primera preforma de fibra;

15 c. hilar dicha primera preforma de fibra a una velocidad de recogida de al menos 333 metros por minuto y estirar posteriormente dicha preforma a una velocidad de estiramiento de al menos 500 metros por minuto para proporcionar una relación de estiramiento no superior a 3 para producir una primera fibra de polipropileno continua que tiene un porcentaje de contracción definido a 132 °C;

20 d. continuar proporcionando un polímero de polipropileno con un índice de fluidez en estado fundido en el intervalo de 5 a 15 gramos por 10 minutos, producido por medio de polimerización del polipropileno en presencia de un catalizador de metaloceno isoespecífico y calentar dicho polímero proporcionado de manera continua hasta un estado fundido y extrudir dicho polímero fundido para formar una segunda preforma de fibra; y

25 e. hilar dicha segunda preforma de fibra a una velocidad de recogida de al menos 333 metros por minuto y posteriormente estirar dicha segunda preforma de fibra a una velocidad de estiramiento de al menos 500 metros por minuto para proporcionar una relación de estiramiento en el intervalo de como máximo 2,5 para producir una segunda fibra de polipropileno continua que tiene un porcentaje de contracción a 30 132 °C que es al menos un 25% inferior que dicho porcentaje de contracción definido de dicha primera fibra de polipropileno continua.

35 **16.** En un producto de fibra alargada, la combinación que comprende una fibra de polipropileno estirada, preparada a partir de un polipropileno isotáctico que tiene un índice de fluidez en estado fundido en el intervalo de 5 gramos por 10 minutos a 15 gramos por

10 minutos, polimerizado en presencia de un catalizador de metalloceno iso-específico; estando dicha fibra preparada por hilado y estirado con una relación de estiramiento en el intervalo de 1,5 a 2,5 a una velocidad de estiramiento de al menos 1.000 y además **caracterizada por** tener un porcentaje de contracción a 132 °C en el intervalo del 8% al 12%.

17. En un producto de fibra alargada, la combinación que comprende una fibra de polipropileno estirada, preparada a partir de un polipropileno isotáctico que tiene un índice de fluidez en estado fundido en el intervalo de 15 gramos por 10 minutos a 25 gramos por 10 minutos, polimerizado en presencia de un catalizador de metalloceno iso-específico; estando dicha fibra está preparada por hilado y estirado con una relación de estiramiento en el intervalo de 1,5 a 2,5 a una velocidad de estiramiento de al menos 1.000 y además **caracterizada por** tener un porcentaje de contracción a 132 °C en el intervalo del 6% al 10%.

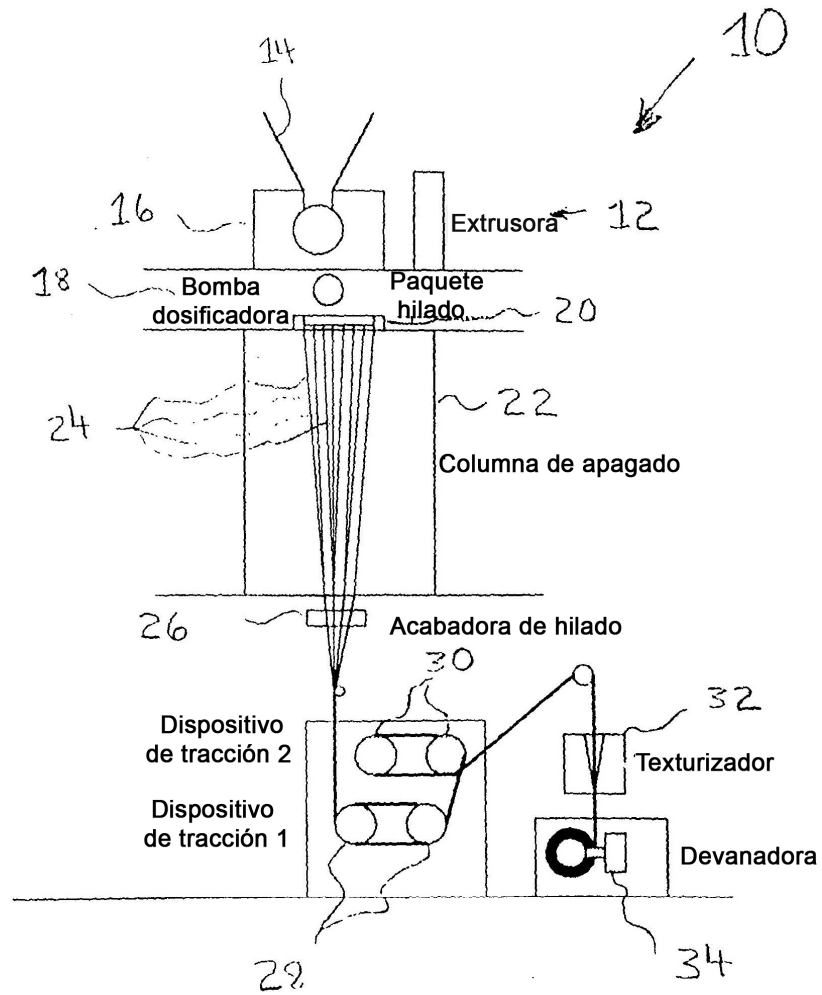


Figura 1

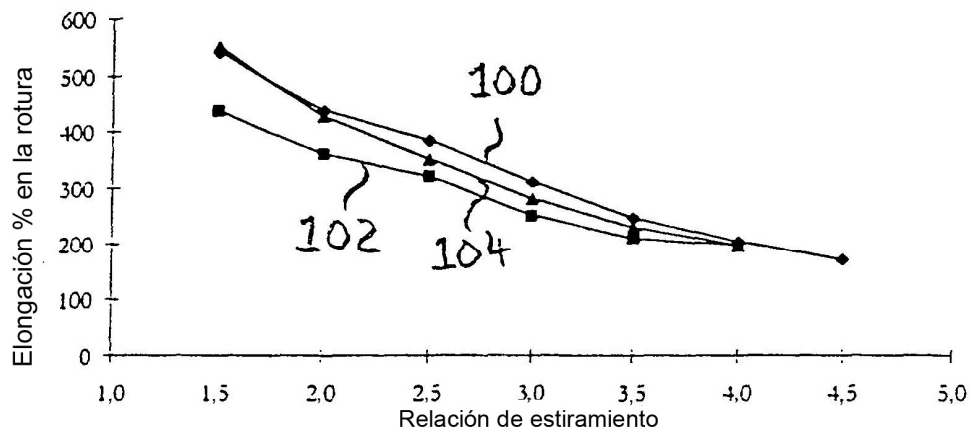


Figura 2

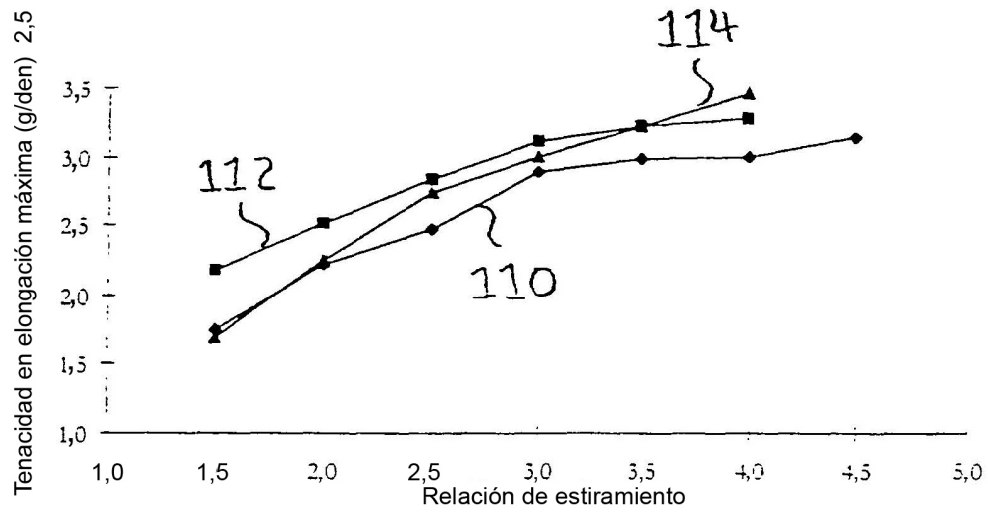


Figura 3

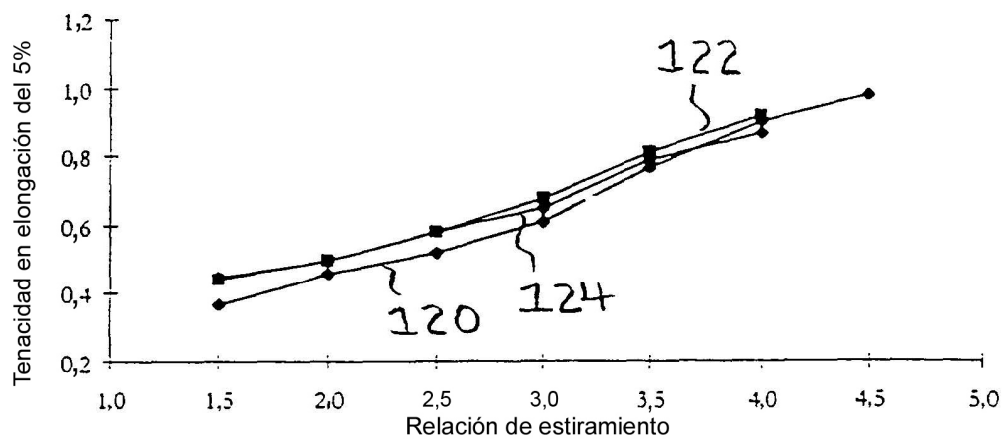


Figura 4

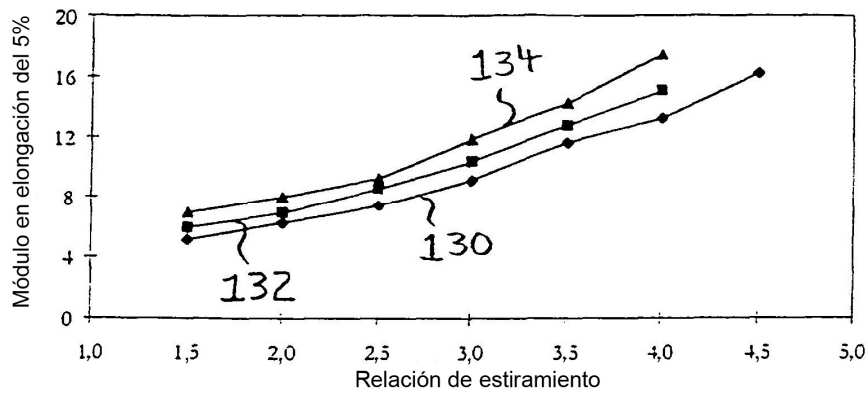


Figura 5

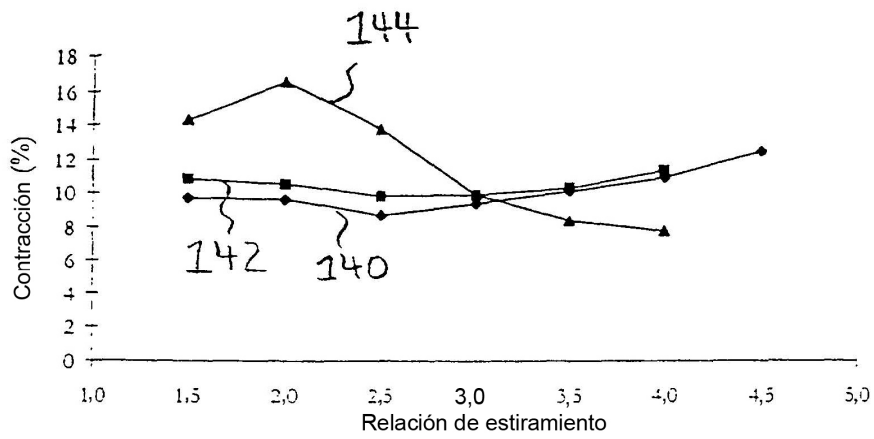


Figura 6

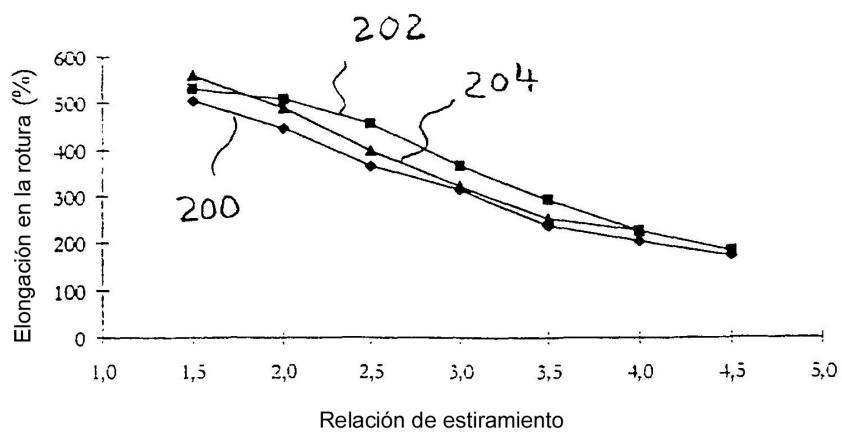


Figura 7

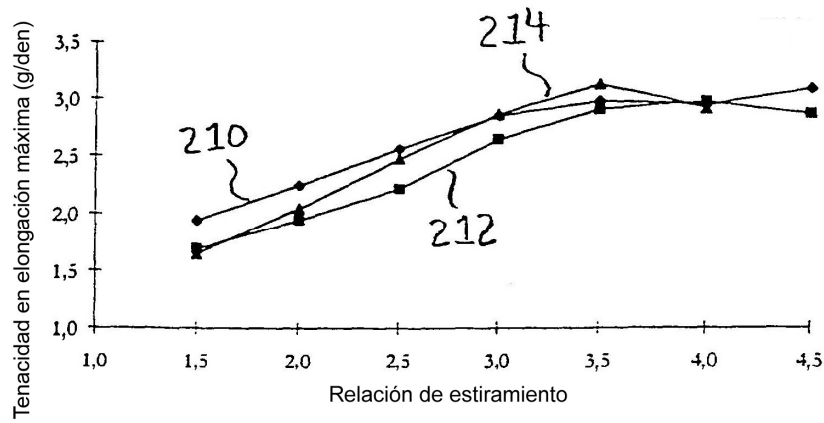


Figura 8

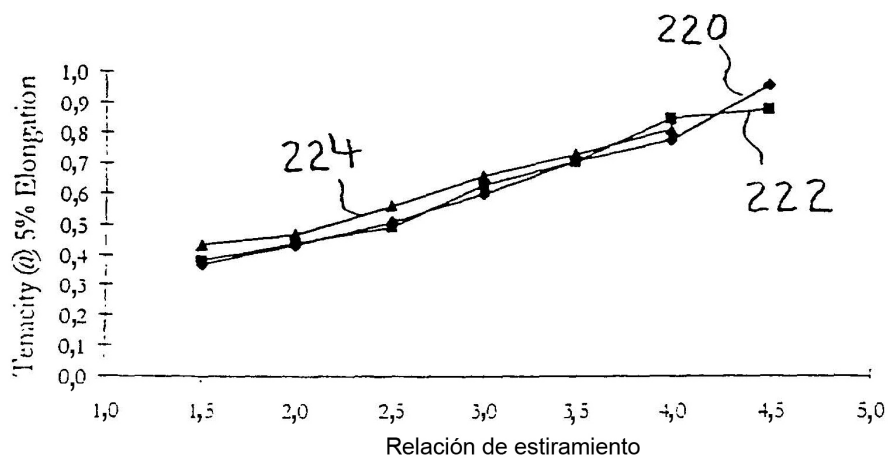


Figura 9

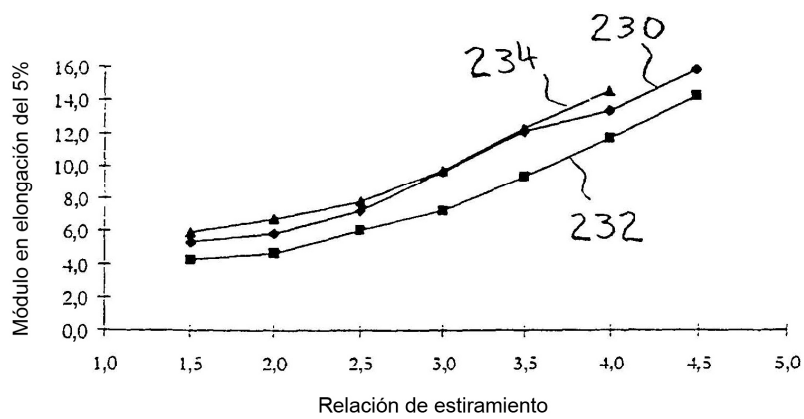


Figura 10

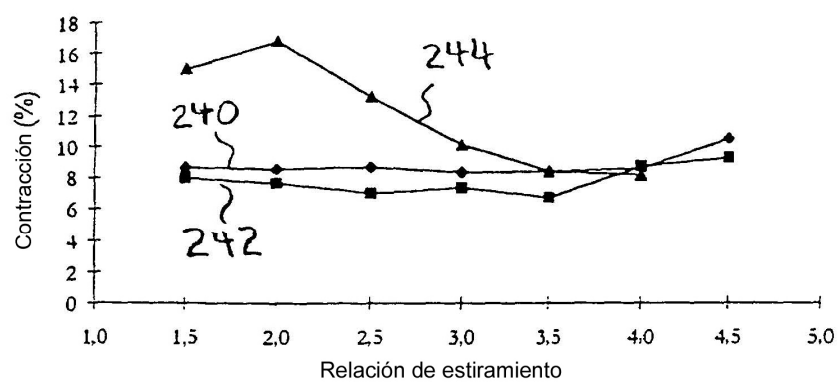


Figura 11