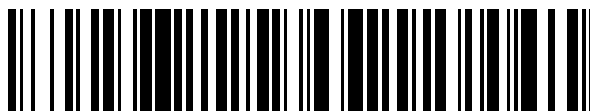


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 757 926**

51 Int. Cl.:

D01F 6/04 (2006.01)

D01D 5/42 (2006.01)

D06N 7/00 (2006.01)

E01C 13/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2011 PCT/EP2011/066428**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.03.2012 WO12038471**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2011 E 11757901 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 2619357**

54 Título: **Césped artificial**

30 Prioridad:

23.09.2010 EP 10178818
15.12.2010 EP 10195054

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.04.2020

73 Titular/es:

TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE

72 Inventor/es:

LUIJKX, ROMAIN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 757 926 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

Césped artificial

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a polímeros y, en particular, a polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE) y polietilenos de densidad media (MDPE) y a hilos hechos de los mismos, en particular a películas cortadas y monofilamentos adecuados para insertar en césped artificial o también conocidos como césped artificial.

Antecedentes de la invención

10 Históricamente, el primer polipropileno, luego el HDPE, se utilizaron para fabricar monofilamentos y películas cortadas en el campo del césped artificial. Sin embargo, más recientemente, LLDPE y MDPE se han convertido en el material de elección debido a su superior suavidad. Convencionalmente, se usan copolímeros de Ziegler-Natta de etileno y 1-octeno.

15 En los últimos años, ha habido muchos avances en la producción de poliolefinas debido a la introducción de catalizadores de metaloceno. Debido a su naturaleza de sitio único, los copolímeros de poliolefina producidos por catalizadores de metaloceno a menudo son bastante uniformes en su estructura molecular. Por ejemplo, en comparación con los polietilenos catalizados por Ziegler-Natta tradicionales, tienen distribuciones de peso molecular relativamente estrechas (MWD) y una distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) estrecha.

20 Determinadas propiedades de los polietilenos catalizados con metaloceno se potencian con MWD estrecho y estos materiales pueden fabricarse en artículos útiles. Sin embargo, para algunas aplicaciones, la naturaleza uniforme de SCBD de los materiales producidos con metaloceno puede no permitir fácilmente que se obtengan ciertas estructuras.

25 Los monofilamentos tienen una variedad de geometrías, por ejemplo, circular, plana, elíptica, doble forma de diamante, etc., que puede definir las propiedades finales tales como suavidad, abrasión, y similares. Por ejemplo, cuando se usa para aplicaciones de césped artificial, los productores optimizan esta forma para proporcionar el equilibrio de propiedades requerido. Los mejores son aquellos que no muestran un área con un radio muy pequeño (los puntos débiles crean división) y que no tienen bordes afilados, por ejemplo, doble diamante, en forma de C y elíptico.

En general, los monofilamentos se pueden fabricar mediante un proceso de hilado por fusión con un tamaño que varía de 0,1 a 2,5 mm de diámetro, según el uso final previsto. Los polietilenos se han utilizado típicamente como materias primas para fabricar monofilamentos.

30 Las películas de hendidura se preparan a partir de una película primaria producida por un proceso de película soplada o fundida. La película puede cortarse en cintas y luego orientarse típicamente estirando la película mientras pasa a través de un horno de aire o en una placa caliente a una temperatura por debajo del punto de fusión.

35 Se ha utilizado césped o césped sintético o artificial para reemplazar el césped natural en superficies de juego, en particular en campos deportivos, por ejemplo, campo de fútbol. Las composiciones de polímeros útiles para esta aplicación necesitan exhibir la durabilidad, resistencia a la fibrilación, resistencia, UV y estabilidad térmica necesarias, así como una suavidad para evitar lesiones.

El documento WO 07/107307 describe césped sintético para campo de césped que comprende hilos de filamentos individuales que consisten esencialmente en una mezcla de un polietileno de alta densidad (HDPE) y un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).

40 El documento JP 2007016367 describe hilos para césped artificial que comprenden principalmente del 70 al 95% en peso de un polietileno de alta densidad y del 5 al 30% en peso de un copolímero de etileno-alfa-olefina que tiene una densidad en el intervalo de 0,900 a 0,925 g/cm³ obtenido con un catalizador de metaloceno.

45 El documento US 4880691 describe fibras y multifilamentos derivados de copolímeros lineales de baja densidad (LLDPE) de etileno y alfa-olefinas que tienen 3 - 12 átomos de carbono producidos a partir de catalizadores a base de Ziegler. Los copolímeros típicamente tienen densidad en el intervalo de 0,86 a 0,95 g/cm³ e índice de fusión en el intervalo de 0,01 a 400 g/10 min.

50 Los documentos WO 08/113566 y WO 08/113567 describen fibras, cintas o filamentos que comprenden composiciones de polietileno obtenibles mediante el uso de catalizadores de sitio único en donde las composiciones de polietileno tienen una densidad de menos de 980 kg/m³ y preferiblemente menos de 975 kg/m³. Las composiciones de polietileno son unimodales y preferiblemente exhiben un índice de fusión (2,16 kg) en el intervalo de 0,7 a 4,0 g y un Mw/Mn en el intervalo de 2 a 4 y se preparan adecuadamente mediante el uso de sistemas catalizadores de metaloceno bis (ciclopentadienilo).

El documento WO 2009/101124 describe fibras, cintas y monofilamentos a base de copolímeros de etileno con alfa-

olefinas, preparados en particular con sistemas catalizadores de monociclopentadienilo, adecuados para aplicaciones de uso final, incluyendo césped césped. Sin embargo, no revela ninguna presencia de ramificación de cadena larga dentro del polietileno. No todos los catalizadores de sitio único inducen ramificaciones de cadena larga. Esto se puede ver en la Figura 6, en la que un catalizador de dicloruro de bis (n-butilciclopentadienil)circonio no proporciona ninguna evidencia de ramificación de cadena larga. Se comporta teológicamente de la misma manera que el polietileno catalizado por Ziegler-Natta, lo que indica que el polietileno es lineal.

El documento EP 1 469 104 describe monofilamentos o cintas estiradas, no tejidas o tejidas en rafia, preparadas con un polietileno catalizado con un metaloceno de bisindenilo, bistetrahidroindenilo o bisciclopentadienilo, sustituido o no sustituido. El césped artificial no se describe como una posible aplicación. No hay ninguna indicación con respecto a la durabilidad y la relativa suavidad del polietileno y, en particular, no se indica nada con respecto a la fricción resultante con objetos tales como bolas.

El documento WO 2009/059971 describe resinas de polietileno preparadas en un reactor de doble circuito en el que el sistema catalítico comprende componentes catalizadores de bis-tetrahidroindenilo y bis-indenilo depositados en el mismo soporte. El polietileno solo se describe como utilizado para películas sopladas. El césped artificial no se describe como una posible aplicación.

Los copolímeros derivados de metaloceno mencionados anteriormente son particularmente adecuados para la producción de películas y láminas preparadas usando métodos tradicionales bien conocidos en la técnica.

Los ejemplos de tales métodos son soplado de película, fundición de película y orientación del producto parcialmente cristalizado. Las películas exhiben buena procesabilidad, propiedades ópticas y mecánicas mejoradas y buenas propiedades de sellado por calor. Sin embargo, para aplicaciones como los monofilamentos y la película cortada para hacer césped artificial, los polímeros adecuados requieren estructuras moleculares específicas para proporcionar un buen endurecimiento por deformación y los equilibrios requeridos de resistencia a la fusión y capacidad de estiramiento, pero también se requiere una mayor estabilidad térmica y un mejor rollo de bola, manteniendo o incluso mejorando la durabilidad.

Un objeto de la invención consiste en proporcionar un polietileno que cumpla con todos estos requisitos adecuados para hacer césped artificial (también conocido como césped artificial). En particular, estos requisitos incluyen una mayor durabilidad, mayor estabilidad térmica (temperaturas de ablandamiento de Vicat más altas) y un mejor rollo de bola.

Compendio de la invención

Ahora hemos encontrado que determinados polietilenos, en particular los catalizados con polietilenos de metalocenos de bis-tetrahidroindenilo, exhiben propiedades sobresalientes en estado sólido cuando se someten a una alta deformación o estrés mecánico. Los polietilenos así obtenidos son particularmente adecuados para aplicaciones exigentes altamente térmicas o mecánicas, como la preparación de películas cortadas, monofilamentos y similares para aplicaciones de uso final en césped artificial y superficies deportivas sintéticas, telas tejidas y no tejidas, etc.

La película cortada resultante y los monofilamentos y similares exhiben propiedades de tracción mejoradas expresadas como el equilibrio entre tenacidad y alargamiento en la rotura. En particular, se ha encontrado que el índice de fusión de los polímeros puede aumentarse en beneficio de la procesabilidad del producto mientras se mantiene el equilibrio entre la resistencia térmica y la resistencia mecánica. En particular, el polietileno según la invención tiene una alta temperatura de ablandamiento de Vicat, es decir, una mejor durabilidad térmica.

Por lo tanto, según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una película cortada o monofilamento adecuado para insertar en césped artificial preparada con un polietileno preparado con un complejo de catalizador de metaloceno de bistetrahidroindenilo o bisindenilo que tiene (a) una densidad en el intervalo de 0,910 a 0,940 g/cm³, preferiblemente de 0,910 a 0,937 g/cm³, según lo determinado por la norma ISO 1183 a una temperatura de 23 °C y (b) un índice de fusión MI2 en el intervalo de 0,5 a 5 g/10 min según lo determinado por la norma ISO 1133/D a una temperatura de 190 °C y a una carga de 2,16 kg, caracterizada porque dicho polietileno tiene una g_{rtheo} de menos de 0,9 o un LCBI de más de 0,08. Preferiblemente, la densidad del polietileno está en el intervalo de 0,915 a 0,937 g/cm³. Además, preferiblemente el polietileno tiene una temperatura de ablandamiento de Vicat T_v medida según las condiciones de la norma ISO 306 A120 (10N y 120 °C) según la siguiente ecuación:

$$T_v > -41234 d^2 + 77500 d - 36295$$

en donde T_v es la temperatura de ablandamiento de Vicat en °C y d es la densidad del polietileno en g/cm³.

Por lo tanto, según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un césped artificial insertado a partir de una película cortada o monofilamento de un polietileno preparado con un complejo de catalizador de metaloceno de bistetrahidroindenilo (bis-THI) o bisindenilo (bis-IND), en el que el polietileno tiene (a) una densidad en el intervalo de 0,910 a 0,940 g/cm³ según lo determinado por la norma ISO 1183 a una temperatura de 23 °C, preferiblemente de 0,910 a 0,937 g/cm³, y (b) un índice de fusión MI2 en el intervalo de 0,5 a 5 g/10 min según lo determinado por la

norma ISO 1133/D a una temperatura de 190 °C y a una carga de 2,16 kg, caracterizada porque dicho polietileno tiene una g_{rheo} de menos de 0,9 o un LCBI de más de 0,08. Preferiblemente, la densidad del polietileno está en el intervalo de 0,915 a 0,937 g/cm³. Además, preferiblemente el polietileno tiene una temperatura de ablandamiento de Vicat T_v medida según las condiciones de la norma ISO 306 A120 (10N y 120 °C) según la siguiente ecuación:

$$5 \quad T_v > - 41234 d^2 + 77500 d - 36295$$

en donde T_v es la temperatura de ablandamiento de Vicat en °C y d es la densidad del polietileno en g/cm³.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es un gráfico que muestra la energía de activación horizontal frente a la velocidad de cizallamiento de una resina según la invención (PE1) y de la resina (MR) de referencia del mercado.

10 La Figura 2 es un gráfico que muestra el análisis dinámico reológico (RDA), es decir, la viscosidad compleja frente a la frecuencia de una resina según la invención (PE1) y de la resina de referencia del mercado (MR).

La Figura 3 muestra un esquema de máquina de monofilamento de césped artificial Reimotec®.

La Figura 4 muestra el tipo de hilo en forma de C y sus dimensiones.

La Figura 5 muestra un gráfico que representa la fuerza en N versus el alargamiento en %.

15 La Figura 6 muestra un gráfico de energía de activación horizontal reológica E^*h versus frecuencia reducida w/w_c de varias resinas preparadas con diferentes catalizadores (THI = dicloruro de etilen bis(tetrahidroindenil)circonio, ZN = Ziegler-Natta, nBuCp = dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)circonio, LDPE = catalizador de polietileno de baja densidad preparado a alta presión) que muestra cómo otros catalizadores, por ejemplo ZN y otros metalocenos de sitio único no proporcionan ramificación de cadena larga.

20 La Figura 7 muestra un gráfico de la temperatura de ablandamiento de Vicat T_v versus la densidad. Los cuadrados representan resinas de la técnica anterior. Los diamantes representan resinas de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

Preferiblemente, el polietileno de la presente invención tiene una distribución de peso molecular unimodal, en la que solo se observa un pico.

25 El polietileno según todos los aspectos de la presente invención tiene preferiblemente una MWD que está representada por M_w/M_n típicamente de 2 a 8, más típicamente de 3 a 8. Los pesos moleculares se determinan por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) a alta temperatura (145 °C). Se disuelve una muestra de polietileno de 10 mg a 160 °C en 10 ml de triclorobenceno (grado técnico) durante 1 hora. Las condiciones analíticas para el GPCV 2000 de WATERS son:

30 - Volumen de inyección: +/- 400 μ l

- Preparación automática de la muestra y temperatura del inyector: 160 °C

- Temperatura de la columna: 145 °C

- Temperatura del detector: 160 °C

- Conjunto de columnas: 2 Shodex AT-806MS y 1 Styragel HT6E

35 - Tasa de flujo: 1 ml/min

- Detector: detector infrarrojo (2800-3000 cm^{-1})

- Calibración: estándares estrechos de poliestireno (PS) (disponible comercialmente)

- Cálculo del peso molecular M_i de cada fracción i de polietileno PE eluido se basa en la relación Mark-Houwink:

$$\log_{10} (M_{PE}) = 0,965909 \log_{10} (M_{PS}) - 0,28264;$$

40 (corte en el extremo de bajo peso molecular en $M_{PE} = 1000$)

Los promedios de peso molecular más comunes utilizados para establecer relaciones de peso molecular/propiedad son los pesos moleculares medios en número (M_n), medios en peso (M_w) y medios z (M_z). Estos promedios se definen mediante las siguientes expresiones y se determinan a partir del M_i calculado:

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i W_i}{\sum_i W_i / M_i} = \frac{\sum_i h_i}{\sum_i h_i / M_i}$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i M_i} = \frac{\sum_i h_i M_i}{\sum_i M_i}$$

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} = \frac{\sum_i h_i M_i^2}{\sum_i h_i M_i}$$

5 Aquí N_i y W_i son el número y el peso, respectivamente, de moléculas que tienen un peso molecular M_i . La tercera representación en cada caso (más a la derecha) define cómo se obtienen estos promedios de los cromatogramas SEC, h_i es la altura (desde la línea de base) de la curva SEC en la i -ésima fracción de elución y M_i es el peso molecular de las especies que se eluyen en este incremento.

10 Preferiblemente, el polietileno de la presente invención tiene una g_{rheo} , indicativa de la ramificación de cadena larga, de menos de 0,85. g_{rheo} es igual a uno para PE lineal y disminuye al aumentar la cantidad de LCB. Se observa que se puede obtener una predicción de mejora significativa en función del peso molecular incluyendo los efectos de la ramificación de cadena corta (SCB) y la distribución de peso molecular (MWD). Por lo tanto, se incluyen las correcciones de M_z , M_n y densidad.

Por lo tanto, g_{rheo} se determina según la descripción en el documento WO 2008/113680:

$$g_{rheo}(PE) = \frac{M_w(SEC)}{M_w(\eta_0, MWD, SCB)}$$

en donde $M_w(SEC)$ es el peso molecular medio en peso obtenido de la cromatografía de exclusión por tamaño expresada en kDa, como se describió anteriormente,

15 y en donde $M_w(\eta_0, MWD, SCB)$ se determina según lo siguiente:

$$M_w(\eta_0, MWD, SCB) = \exp(1.7789 + 0.199769 \ln M_n + 0.209026 (\ln \eta_0) + 0.955 (\ln \rho) - 0.007561 (\ln M_z) (\ln \eta_0) + 0.02355 (\ln M_z)^2)$$

Los pesos moleculares medios en número y z, M_n y M_z expresados en kDa, se obtienen de la cromatografía de exclusión por tamaño como se describió anteriormente.

La densidad ρ se mide en g/cm^3 y se mide según la norma ISO 1183 a una temperatura de 23 °C.

20 La viscosidad de cizallamiento cero η_0 en Pa.s se obtiene de un experimento de barrido de frecuencia combinado con un experimento de fluencia, con el fin de extender el intervalo de frecuencia a valores inferiores a $10^{-4} s^{-1}$ o menos, y tomando el supuesto habitual de equivalencia de frecuencia angular (rad/s) y velocidad de cizallamiento. La viscosidad de cizallamiento cero η_0 se estima ajustando la curva de flujo de Carreau-Yasuda (η - W) a una temperatura de 190 °C, obtenida por reología de corte oscilatorio en equipos ARES (fabricados por TA Instruments)

25 en el dominio de viscoelasticidad lineal. La frecuencia circular (W en rad/s) varía de 0,05-0,1 rad/s a 250-500 rad/s, típicamente de 0,1 a 250 rad/s, y la tensión de cizallamiento es típicamente del 10%. En la práctica, el experimento de fluencia se lleva a cabo a una temperatura de 190 °C bajo atmósfera de nitrógeno con un nivel de estrés tal que, después de 1200 s, la tensión total es inferior al 20%. El aparato utilizado es un ARG2 fabricado por instrumentos TA.

30 La viscosidad intrínseca inferida de la reología se puede expresar por lo tanto usando la ecuación de Carreau-Yasuda:

$$\eta = \frac{\eta_0}{(1 + (W * \tau)^b)^{(1-n)/b}}$$

en donde los parámetros τ , b y n son parámetros de ajuste llamados respectivamente 'tiempo de relajación', 'parámetro de amplitud' y 'parámetro de ley de potencia', que se obtienen mediante regresión no lineal con software estándar como SigmaPlot® versión 10 o Excel® Solver function. De este modo, η_0 en Pa.s puede obtenerse y usarse en la ecuación para M_w (η_0 , MWD, SCB) proporcionada anteriormente.

5 Alternativa de la literatura: LCBI

La ramificación de cadena larga también puede ser representada por LCBI, aunque no tiene en cuenta los efectos de la distribución del peso molecular y también la ramificación de cadena corta (contenido de comonomero). Una g_{rheo} de menos de 0,9 es lo mismo que un LCBI de más de 0,08. Una g_{rheo} preferida de menos de 0,85 es lo mismo que un LCBI de más de 0,13.

10 LCBI puede determinarse según lo introducido por Shroff y Mavridis (R. N. Shroff y H. Mavridis, *Macromolecules*, 32, 8454 (1999)). Se define como la relación de viscosidades intrínsecas de las resinas de PE estimadas por reología a la determinada mediante técnicas de solución.

$$LCBI = \frac{[\eta]_{rheo}}{[\eta]_{sol}} - 1$$

en donde $[\eta]_{rheo}$ y $[\eta]_{sol}$ son las viscosidades intrínsecas obtenidas respectivamente de la reología o por solución.

15 Por lo tanto, LCBI es cero para muestras lineales y está por encima de cero para polietileno que contiene ramificación de cadena larga. En lugar de determinar la viscosidad intrínseca a partir de la viscosidad relativa a 0,2 dg/min como se explica en la publicación de Shroff y Mavridis, el valor de la viscosidad intrínseca se calcula aquí a través de una solución (expresada en dl/g) en términos de peso molecular medio en peso M_w (expresado en Da) obtenido por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) (obtenida como se describe anteriormente) con la ecuación:

$$[\eta]_{sol} = 5.25 * 10^{-4} (M_w)^{0.76}$$

Para la viscosidad intrínseca obtenida de la reología:

La viscosidad de cizallamiento cero η_0 , expresada en Pa.s, también está relacionada con el peso molecular medio en peso M_w , expresado en Da, por la ecuación

25
$$\eta_0 = 4.4927 * 10^{-16} (M_w)^{3.8412}$$

Esta ecuación se derivó con 50 muestras de PE lineal, tanto polietileno catalizado por metaloceno como por Ziegler-Natta, con un M_w que variaba de 30 a 700 kg/mol (kDa), valores de MWD de 2 a 25 y una densidad de 0,87 a 0,965 g/cm³. Cuando esta ecuación se resuelve para M_w en función de η_0 , la definición de M_w se puede utilizar en la ecuación de Shroff y Mavridis anterior para obtener la viscosidad intrínseca obtenida de la reología:

30
$$[\eta]_{rheo} = 0.572 * (\eta_0)^{0.1979}$$

Tener en cuenta que la viscosidad de cizallamiento cero η_0 se estima ajustando una curva de flujo de Carreau-Yasuda (η -W) exactamente como se describió anteriormente para g_{rheo} .

El LCBI se determina así como:

$$LCBI = \frac{0.572 * (\eta_0)^{0.1979}}{5.25 * 10^{-4} (M_w)^{0.76}} - 1$$

35 en donde η_0 es la viscosidad de cizallamiento cero en Pa.s, obtenida como se describió anteriormente y M_w es el peso molecular medio en peso en Da, obtenido como se describió anteriormente.

LCBI and g_{rheo} también se unen matemáticamente (para g_{rheo} de 0,7 a 1):

$$LCBI = \exp(-0.76 \ln(g_{rheo})) - 1$$

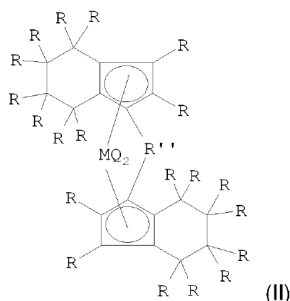
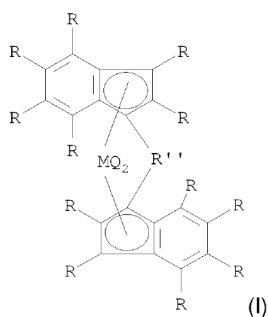
40 El polietileno de la presente invención tiene preferiblemente una densidad de 0,910 a 0,937 g/cm³, más preferiblemente de 0,915 a 0,937 g/cm³, más preferiblemente de 0,915 a 0,935 g/cm³, incluso más preferiblemente de 0,918 a 0,935 g/cm³, aún más preferiblemente de 0,920 a 0,935 g/cm³, con máxima preferencia, entre 0,923 y 0,934 g/cm³.

Preferiblemente, el polietileno de la presente invención tiene un MI2 de 0,7 a 4 g/10 min, más preferiblemente de 0,8 a 3,5 g/10 min, con máxima preferencia, de 0,9 a 3,4 g/10 min.

El polietileno según la invención tiene propiedades reológicas particulares debido a su ramificación de cadena larga. Preferiblemente, el polietileno tiene una energía de activación horizontal reológica de más de 40 kJ/mol a una frecuencia de 1 s^{-1} y una energía de activación horizontal reológica de menos de 40 kJ/mol a una frecuencia de 100 s^{-1} . Más preferiblemente, el polietileno tiene una energía de activación horizontal reológica de más de 45 kJ/mol a una frecuencia de 1 s^{-1} y una energía de activación horizontal reológica de menos de 40 kJ/mol a una frecuencia de 100 s^{-1} . Esto se puede ver en la Figura 1. La energía de activación horizontal reológica se mide en un reómetro Rheometrics® ARES a 170, 190 y 210 °C induciendo deformación por cizallamiento dentro del régimen viscoelástico lineal (al 10% de deformación) y registrando una viscosidad compleja a diferentes velocidades de cizallamiento.

Preferiblemente, el polietileno de la invención es un copolímero de etileno-alfa-olefina, en el que la alfa-olefina tiene de 4 a 12 átomos de carbono. Las alfa-olefinas más preferidas son 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno, más preferiblemente 1-hexeno. Preferiblemente, el polietileno tiene un contenido de comonómero, preferiblemente 1-hexeno, de menos del 30% en peso, más preferiblemente de menos del 20% en peso, incluso más preferiblemente de menos del 15% en peso, y con máxima preferencia, de menos del 10% en peso.

El metaloceno se selecciona de al menos una de las siguientes fórmulas bis-IND (I) o bis-THI (II):



en donde cada R es igual o diferente y se selecciona de hidrógeno o XR'_v , en donde X se selecciona entre carbono, silicio, germanio, oxígeno o nitrógeno, y cada R' es igual o diferente y se selecciona entre hidrógeno o un hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono y v+1 es la valencia de X, seleccionándose preferiblemente R entre hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo y terc-butilo;

R'' es un puente estructural entre los dos indenilos o tetrahidroindenilos para impartir estereorrigidez que comprende un radical alquileo $\text{C}_1\text{-C}_4$, un dialquilgermanio, silicio o siloxano, o un radical alquifosfina o amina;

Q es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un halógeno, preferiblemente cloro o flúor; y M es un metal de transición del Grupo 4 de la Tabla Periódica o vanadio.

Los complejos más preferidos son aquellos en los que M es circonio, titanio o hafnio, preferiblemente circonio.

Cada componente de indenilo o tetrahidroindenilo puede estar sustituido con R de la misma manera o de manera diferente entre sí en una o más posiciones en el anillo de ciclopentadienilo o en el anillo de ciclohexenilo. Cada sustituyente se selecciona de modo independiente.

Si el anillo de ciclopentadienilo está sustituido, sus grupos sustituyentes no deben ser tan voluminosos como para afectar la coordinación del monómero de olefina con el metal M. Cualquier sustituyente XR'_v en el anillo de ciclopentadienilo es preferiblemente metilo. Más preferiblemente, al menos uno y con máxima preferencia, ambos anillos de ciclopentadienilo son no sustituidos.

En una realización particularmente preferida, el metaloceno comprende un bis-indenilo o bis-tetrahidroindenilo en puente no sustituido, es decir, todos los R son hidrógenos. Más preferiblemente, el metaloceno comprende un bis-tetrahidroindenilo en puente no sustituido.

5 Con máxima preferencia, el metaloceno es dicloruro de etilen-bis(tetrahidroindenil)circonio o difluoruro de etilen-bis(tetrahidroindenil)circonio.

10 Los agentes activadores adecuados para su uso en la preparación del polietileno de la presente invención son aquellos que tienen una acción ionizante típicamente utilizada con los complejos de metaloceno mencionados anteriormente. Estos incluyen aluminoxanos como metil aluminoxano (MAO) y MAO fluorado, boranos como tris(pentafluorofenil)borano y boratos. Otros agentes activadores adecuados son bien conocidos en la técnica e incluyen alquilos de aluminio, en particular uno o más de ITBAL, TEAL o TNOAL.

Los aluminoxanos son bien conocidos en la técnica y comprenden preferiblemente alquil aluminoxanos oligoméricos lineales y/o cíclicos. Los aluminoxanos pueden prepararse de varias maneras y preferiblemente se preparan poniendo en contacto agua y un compuesto de trialquilaluminio, por ejemplo, trimetilaluminio, en un medio orgánico adecuado tal como benceno o un hidrocarburo alifático.

15 Los catalizadores usados para preparar los copolímeros de la presente invención pueden estar adecuadamente soportados.

Los materiales de soporte adecuados incluyen óxidos metálicos inorgánicos o, alternativamente, se pueden usar soportes poliméricos, por ejemplo, polietileno, polipropileno, arcillas, zeolitas, etc.

20 El material de soporte más preferido para usar con los catalizadores soportados de la presente invención es sílice. Preferiblemente, el soporte es sílice, una sílice alúmina modificada o una sílice modificada, por ejemplo sílice modificada con MAO o un soporte de sílice fluorada.

25 Los monómeros polimerizables adecuados para usar en este aspecto de la presente invención incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, butadieno y monómeros polares, por ejemplo, acetato de vinilo, metacrilato de metilo, etc. Los monómeros preferidos son aquellos que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, en particular, etileno, propileno, 1-buteno o 1-hexeno. Más preferiblemente, la invención cubre la polimerización de etileno con 1-hexeno como comonómero.

30 La polimerización del polietileno se puede llevar a cabo en la fase de suspensión. La polimerización en suspensión se usa preferiblemente para preparar el polietileno de alta densidad. La temperatura de polimerización varía de 20 a 125 °C, preferiblemente de 55 a 105 °C, más preferiblemente de 60 a 100 °C y con máxima preferencia, de 65 a 98 °C y la presión varía de 0.1 a 10 MPa, preferiblemente de 1 a 6 MPa, más preferiblemente de 2 a 4,5 MPa, durante un tiempo que varía de 10 minutos a 6 horas, preferiblemente de 1 a 3 horas, con máxima preferencia, de 1 a 2,5 horas. Preferiblemente, la polimerización se lleva a cabo en un reactor de circuito completo líquido o incluso en dos reactores de circuito completo líquido conectados en serie.

35 El polietileno para la película cortada y los monofilamentos para el césped artificial de la presente invención puede contener adicionalmente aditivos habituales bien conocidos por los expertos en la técnica, tales como antioxidantes, estabilizadores, coadyuvantes de procesamiento, rellenos, retardantes de llama, pigmentos coloreados o similares. Estos aditivos pueden estar presentes en cantidades generalmente entre el 0,01 y el 15% en peso en base al peso del polietileno.

40 La presente invención se refiere en particular al hilo (película cortada y monofilamentos) adecuado para su uso en pastos o céspedes artificiales que incluyen superficies deportivas sintéticas.

La película cortada o el monofilamento o similar según todos los aspectos de la presente invención puede estar típicamente en forma estirada.

La película cortada o monofilamento o similar según todos los aspectos de la presente invención puede tener una relación de estiramiento en el intervalo de 1:3 a 1:8, preferiblemente 1:3 a 1:6, más preferiblemente 1:3 a 1:4.

45 Según otro aspecto de la presente invención, el césped artificial insertado con los monofilamentos o la película cortada según la invención, tienen un comportamiento de procesamiento similar al de los copolímeros de Ziegler-Natta de etileno y 1-octeno, que se usan de modo convencional. Además, el rollo de bola es casi similar al césped natural, con una sensación mucho más suave y una mayor durabilidad.

50 El hilo (monofilamentos y películas cortadas) que se puede obtener del polietileno preparado usando el sistema de catalizador de metaloceno según la invención, muestra un compromiso similar entre la tenacidad y el alargamiento a la rotura que los preparados a partir de los catalizadores tradicionales de Ziegler-Natta y el comonómero de 1-octeno, pero a menor densidad, permitiendo así que el hilo final sea más suave y, por lo tanto, ventajoso para aplicaciones de césped artificial.

Alternativamente, el índice de fusión de los copolímeros producidos con los metalocenos bis-THI o bis-IND puede

aumentarse en beneficio de la procesabilidad del producto mientras se mantiene un equilibrio similar entre tenacidad y alargamiento a la rotura.

Ejemplos

- 5 El etileno con 1-hexeno como comonomero (al 3% en peso) se polimerizaron según la invención usando dicloruro de etilen-bis(tetrahidroindenil)irconio como catalizador de metalloceno en un proceso de polimerización en suspensión en un reactor de circuito completo líquido para proporcionar un PE1 de polietileno que tiene las siguientes propiedades:
- una densidad de 0,934 g/cm³ medida según la norma ISO 1183 a 23 °C
 - un MI2 de 3,1 medido según la norma ISO 1133/D a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg
- 10
- un Mn de 24 kg/mol (kDa), un Mw de 62 kg/mol (kDa) y un Mz de 112 kg/mol (kDa)
 - g_{rheo} de 0,81 (que es lo mismo que un LCBI de 0,17)
 - a una velocidad de cizallamiento de 1 s⁻¹, la energía de activación horizontal es de 46,6 kJ/mol (ver Fig. 1)
 - a una velocidad de cizallamiento de 100 s⁻¹, la energía de activación horizontal es de 36,1 kJ/mol (ver Fig. 1)
- 15
- temperatura de ablandamiento de Vicat 121,3 °C medida según la norma ISO 306 con condiciones A120 (10 N, 120 °C/h)
- La fórmula $T_v > -41234 d^2 + 77500 d - 36295$, en donde T_v es la temperatura de ablandamiento de Vicat (en °C) y d es la densidad (en g/cm³) se cumple así.
- paquete de antioxidantes: Irgafos 168, Irganox 1010
 - antiácidos: NINGUNO REQUERIDO
- 20 Este polietileno PE1 se probó frente a un copolímero MR (referencia de mercado) de LLDPE-1-octeno (4,9% en peso) catalizado por Ziegler-Natta, que tiene las siguientes propiedades:
- una densidad de 0,935 g/cm³
 - un MI2 de 2,5 g/10 min
 - un Mn de 23 kg/mol (kDa), un Mw de 80 kg/mol (kDa) y un Mz de 228 kg/mol (kDa)
- 25
- g_{rheo} de 0,96 (que es lo mismo que un LCBI de 0,03)
 - a una velocidad de cizallamiento de 1 s⁻¹, la energía de activación horizontal es de 31,7 kJ/mol (ver Fig. 1)
 - a una velocidad de cizallamiento de 100 s⁻¹, la energía de activación horizontal es de 29,1 kJ/mol (ver Fig. 1)
 - temperatura de ablandamiento de Vicat de 117,1 °C medida según la norma ISO 306 con condiciones A120 (10 N, 120 °C/h)
- 30 La fórmula $T_v > -41234 d^2 + 77500 d - 36295$, en donde T_v es la temperatura de ablandamiento de Vicat (en °C) y d es la densidad (en g/cm³) NO se cumple
- paquete de antioxidantes: Irgafos 168, Irganox 1010, Irganox 1076,
 - antiácidos: estearato de calcio
- 35 Las respuestas de g_{rheo} y velocidad de cizallamiento son indicativas de ramificación de cadena larga dispersa, preferiblemente distribuidas en las cadenas de mayor peso molecular.
- La Figura 7 muestra un gráfico de la temperatura de ablandamiento Vicat T_v versus la densidad. Los cuadrados representan resinas de la técnica anterior. Los diamantes representan resinas de la presente invención. Se puede ver que las resinas de la presente invención tienen una mayor temperatura de ablandamiento de Vicat T_v con la misma densidad de resinas de la técnica anterior.
- 40 La siguiente configuración de línea se usó para preparar los monofilamentos de PE1 y MR comparativa en una máquina de monofilamento de césped artificial Reimotec (ver Fig. 3):
- 30 hilos que salen de 1 matraz
 - tipo de hilo: forma en C (ver Fig. 4)

- salida 50 kg/h fijada por bomba de engranajes
 - tornillo versátil de 60 mm con zona de alimentación mejorada
 - velocidad de línea 155 m/min.
 - baño de enfriamiento de agua
- 5
- 3 hornos de estiramiento: los primeros 2 usaban agua caliente, el último se dejó abierto
 - relación de extracción total entre 3 y 4
 - título 1900 dtex
 - 2 hilos por bobina
 - lote maestro de color y anti-UV 491 de BASF (6% agregado)
- 10
- PPA de Schulman (AMF 705 - 1% agregado)

Se observó que la contrapresión del extrusor disminuyó en un 15% de 65 a 55 bar desde la MR comparativa al polietileno PE1. Así, la procesabilidad del polietileno según la invención es más fácil que la resina comparativa. Esto permite ciclos de producción más largos y una menor frecuencia de mantenimiento de las máquinas. O bien, como alternativa, la temperatura de extrusión se puede reducir, ahorrando así energía.

- 15
- Sin estar limitado por la teoría, la facilidad de procesamiento probablemente se deba al adelgazamiento por cizallamiento inducido por la ramificación de la cadena larga. Esto también se demuestra en el análisis dinámico reológico (RDA). A pesar de la MWD más estrecha de PE1, todavía tiene un comportamiento de viscosidad compleja más bajo debido a la presencia de ramificaciones de cadena larga.

- 20
- Ambas muestras parecen tener una contracción similar (~9% en agua caliente y ~2% en aire caliente), sin embargo, el hilo PE1 tiene una tenacidad y un alargamiento a la rotura ligeramente mayores (Fig. 5 que muestra resistencia en N versus alargamiento en %).

- 25
- Los monofilamentos así obtenidos se retorcieron (6 monofilamentos se envolvieron entre sí), luego se insertaron en césped artificial utilizando 15 kg/m² de SBR granulado de 0,5 a 2 mm (de Monkton Rubber Ltd.) y 15 kg/m² de arena redondeada de 0,2 a 0,8 mm (de Garside Sands Ltd.) y, finalmente, se probaron según los requisitos de prueba FIFA 2*, incluidas las pruebas de desgaste mecánico de 20.200 ciclos en una máquina Lisport®. Se observaron los siguientes resultados según lo probado según el *Handbook for Test Methods for Football Turf* (edición 2009):

IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO				
Material de monofilamento			MR	PE1
Masa por unidad de área		[g/m ²]	2702	2554
Céspedes por unidad de área		[m ²]	16,7	16,7
Longitud de la pila		[mm]	59	56
Peso de la pila		[g/m ²]	1403	1451
PROPIEDADES DE LA ALFOMBRA				
Fuerza de extracción de mechones		[N]	18	20
Permeabilidad al agua de la alfombra		[mm/h]	4155	5176
Permeabilidad al agua del sistema		[mm/h]	2162	2149
Rebote vertical de la pelota	Seco	[m]	0,80	0,91
EN 12335	Húmedo	[m]	0,93	0,98
	Después de desgaste	[m]	0,99	0,96
Ángulo de rebote de la pelota	Seco		52%	55%
	Húmedo		76%	76%

ES 2 757 926 T3

IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO				
Material de monofilamento			MR	PE1
	Húmedo	[m]	7,1	7,0
Absorción de choque EN 14808	Seco		65%	65%
	Húmedo		63%	62%
	Después de desgaste		56%	53%
	- 5 °C		66%	60%
	40 °C		65%	66%
Deformación vertical EN 15301-1 usando pie de prueba tachonado	Seco	[mm]	8,0	7,5
	Húmedo	[mm]	8,0	7,5
	Después de desgaste	[mm]	6,0	5,0
Resistencia a la rotación EN 14809	Seco	[N.m]	37	39
	Húmedo	[N.m]	37	36
	Después de desgaste	[N.m]	34	40
Valor de desaceleración de perno lineal	Seco	[g]	4,0	3,4
	Húmedo	[g]	4,1	3,9
Valor de deslizamiento de perno lineal	Seco		175	160
	Húmedo		195	182
Fricción de la cubierta/superficie	Seco	[μ]	0,67	0,58
Abrasión de la cubierta	Seco		24%	15%
Extracción del mechón de la alfombra		[N]	18	20
	Después de envejecimiento	[N]	14	16
Resistencia a rayos UV			pasó	pasó
Deterioro visual después de	ciclos		30.000	60.000

Los efectos del desgaste simulado (“después de desgaste” como se indica en la tabla) se midieron después de 20.200 ciclos en una máquina Lisport®.

Los monofilamentos con mechones de polietileno PE1 como césped artificial muestran:

- 5 - El rodo de bola seco inferior replica con mayor precisión el comportamiento del césped natural.

ES 2 757 926 T3

- Los valores más bajos para la fricción de la cubierta/superficie y la abrasión de la cubierta indican una sensación más suave, a pesar de estar en una densidad mayor que MR
- Las pruebas extendidas de Lisport no revelaron degradación antes de 60.000 ciclos, que es el doble que MR
- 5 - Menos especies de bajo peso molecular y la ausencia de estearato de calcio eliminan el riesgo de arrastre de agua y conducen a un menor depósito en matriz, lo que permite ciclos de producción más largos (intervalos más largos entre el mantenimiento, es decir, cuando la matriz y los filtros deben limpiarse).
- Mayor durabilidad térmica debido a la mayor temperatura de ablandamiento de Vicat

REIVINDICACIONES

5 1. Césped artificial insertado de película cortada o monofilamentos preparados con un polietileno preparado con un complejo de catalizador de metaloceno de bistetrahidroindenilo o bisindenilo que tiene (a) una densidad en el intervalo de 0,910 a 0,937 g/cm³ según lo determinado por la norma ISO 1183 a una temperatura de 23 °C y (b) un índice de fusión MI2 en el intervalo de 0,5 a 5 g/10 min según lo determinado por la norma ISO 1133/D a una temperatura de 190 °C y con una carga de 2,16 kg,

en donde dicho polietileno tiene una g_{rheo} de menos de 0,9 o un LCBI de más de 0,08,

y en donde el polietileno tiene una temperatura de ablandamiento de Vicat T_v , medida según las condiciones ISO 306 A120, según la siguiente ecuación:

10
$$T_v > -41234 d^2 + 77500 d - 36295$$

en donde T_v es la temperatura de ablandamiento de Vicat en °C y d es la densidad del polietileno en g/cm³.

2. Césped artificial según la reivindicación 1, en el que el polietileno tiene una g_{rheo} de menos de 0,85 o un LCBI de más de 0,13.

3. Césped artificial según la reivindicación 1 o 2, en el que el polietileno tiene un MI2 de 0,7 a 3,5 g/10 min.

15 4. Césped artificial según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polietileno tiene una densidad de 0,910 a 0,935 g/cm³.

5. Césped artificial según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la energía de activación horizontal reológica del polietileno a una frecuencia de 1 s⁻¹ es mayor que 40 kJ/mol y a una frecuencia de 100 s⁻¹ es menor que 40 kJ/mol.

20 6. Césped artificial según la reivindicación 5, en el que la energía de activación horizontal reológica del polietileno a una frecuencia de 1 s⁻¹ es mayor que 45 kJ/mol.

7. Césped artificial según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polietileno es un copolímero de etileno y comonomero de 1-hexeno.

25 8. Césped artificial según la reivindicación 7, en el que el polietileno tiene un contenido de 1-hexeno de menos del 10% en peso.

9. Césped artificial según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en forma estirada.

10. Césped artificial según la reivindicación 9 que tiene una relación de estiramiento en el intervalo de 1:3 a 1:10 y preferiblemente de 1:4 a 1:10.

30 11. El césped artificial según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el césped tiene una durabilidad de al menos 60.000 ciclos medidos en una máquina Lisport®.

Fig. 1

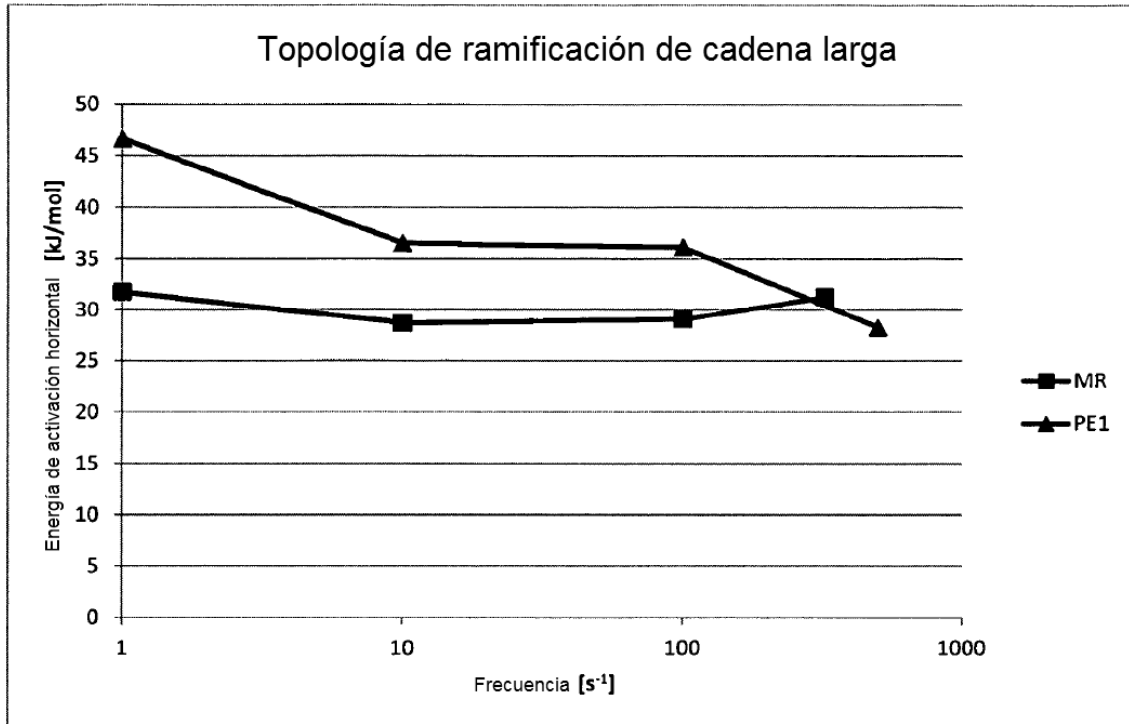
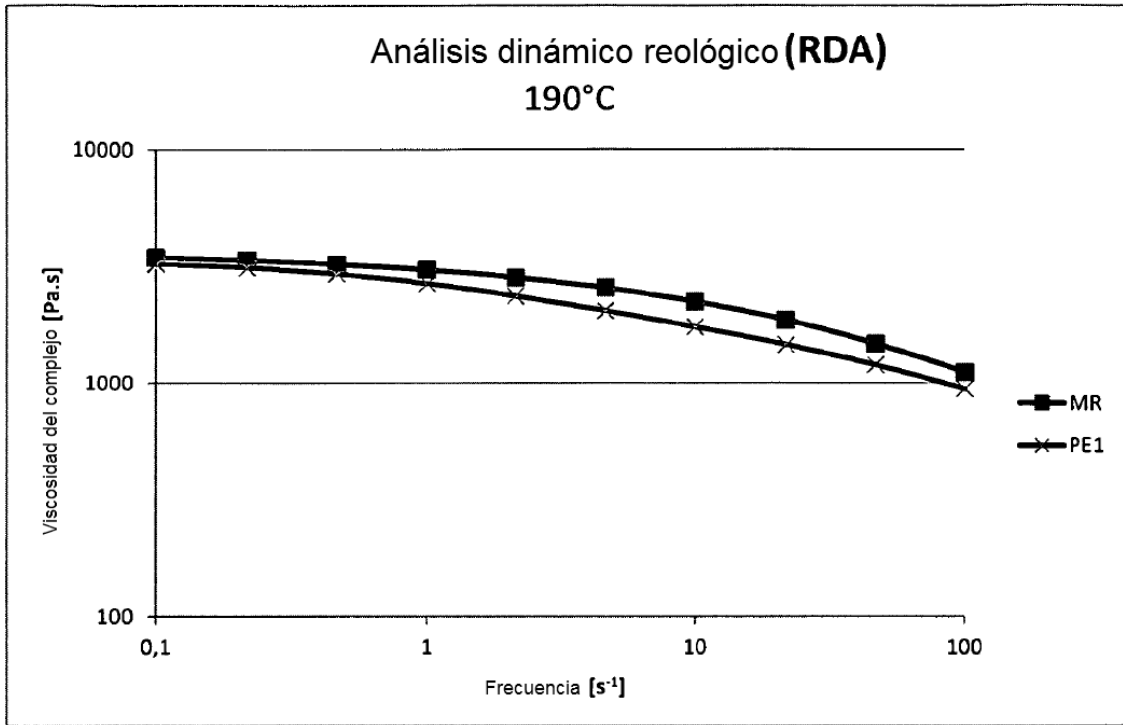


Fig. 2



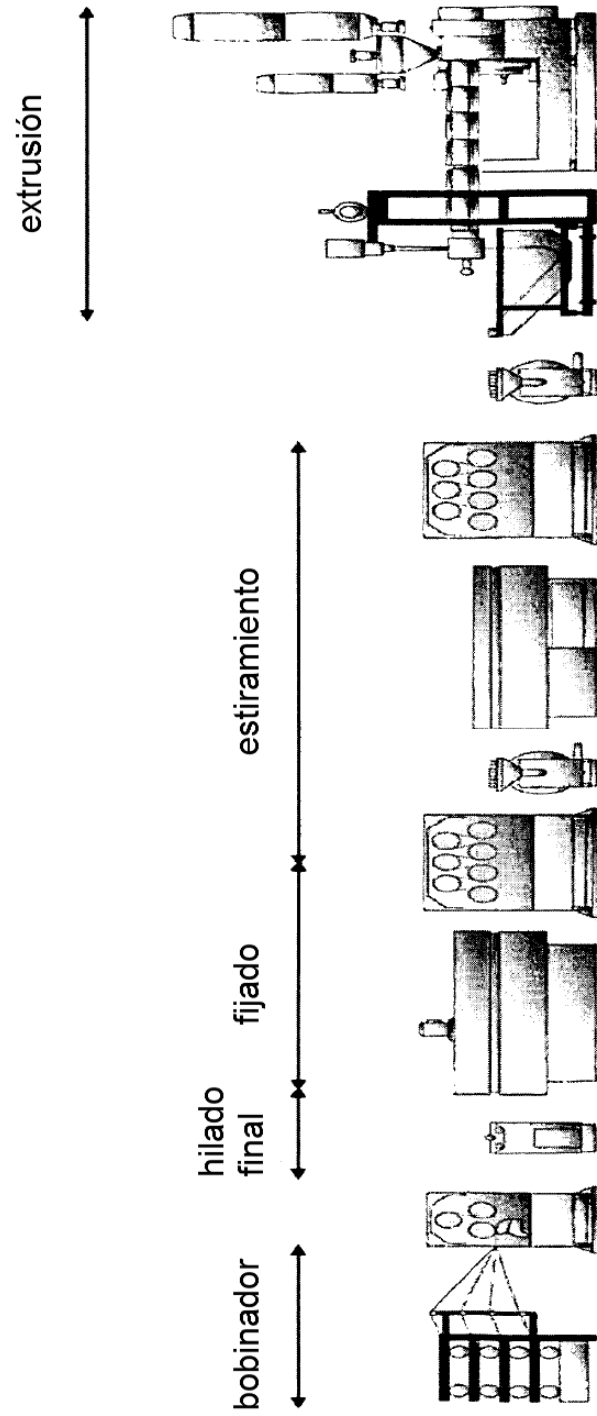


Fig. 3

Fig. 4

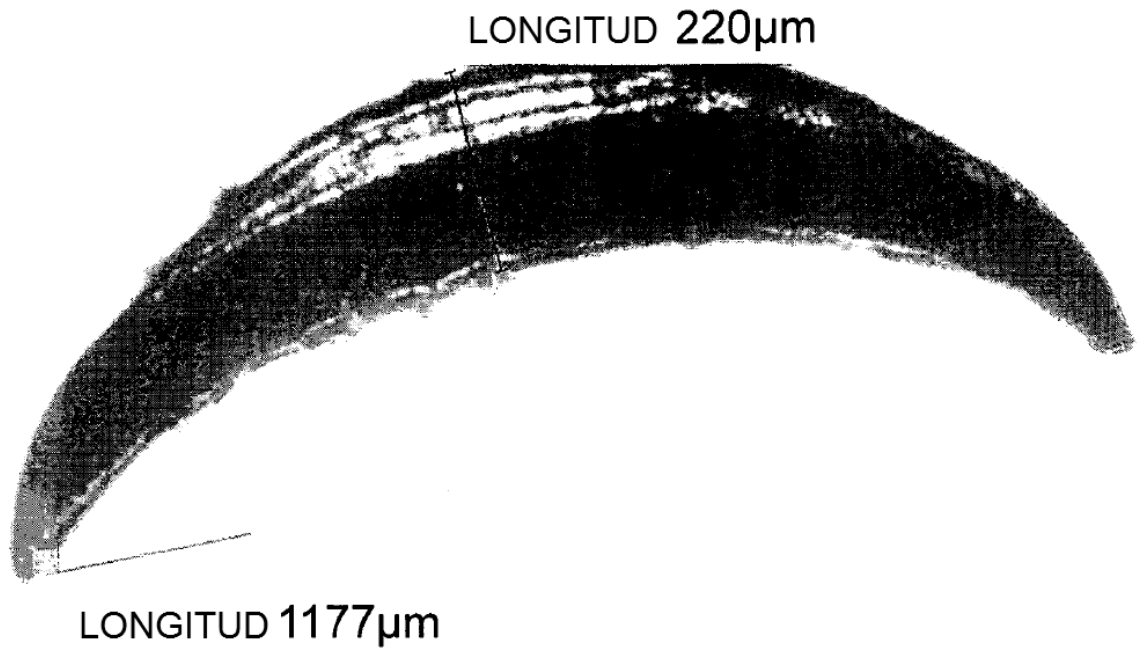
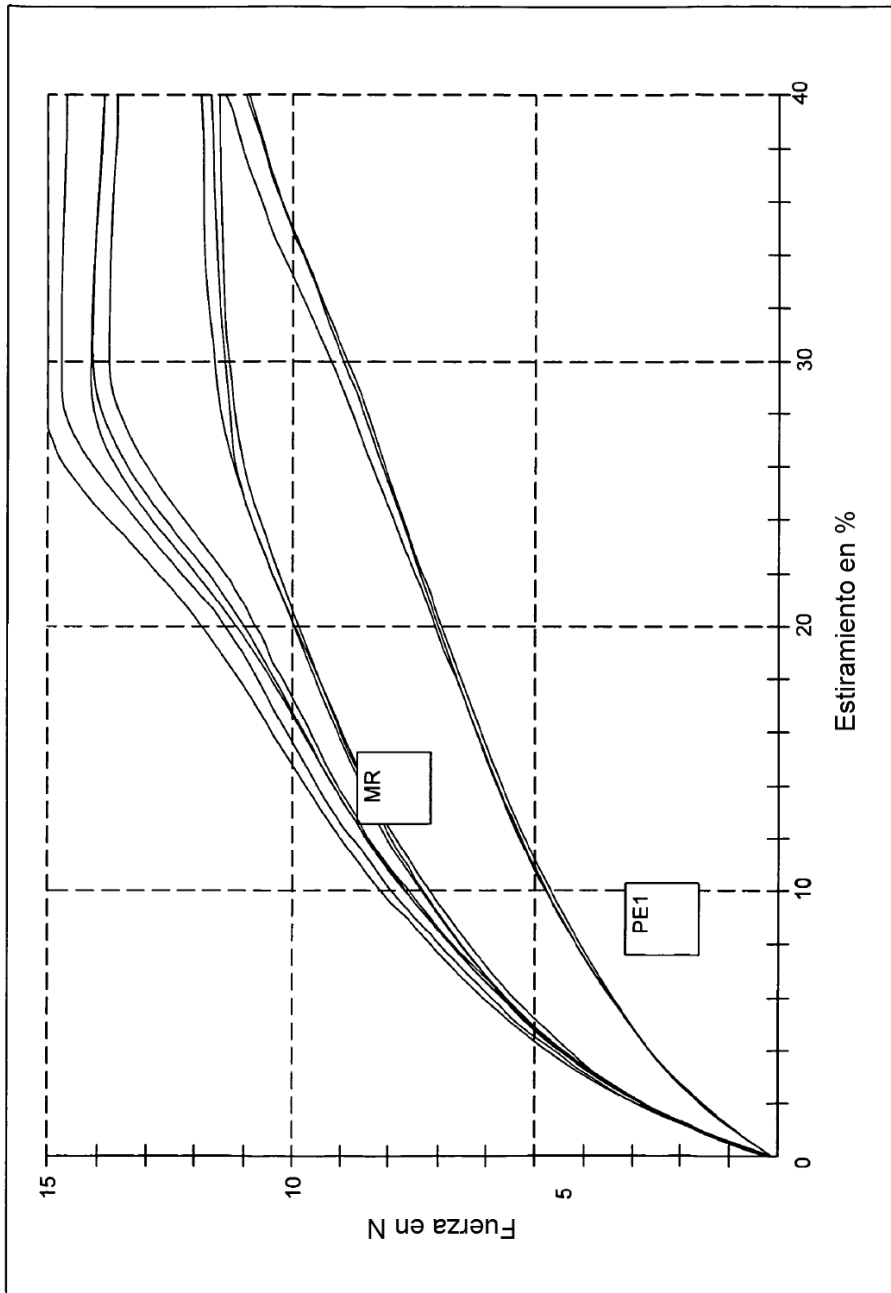


Fig. 5



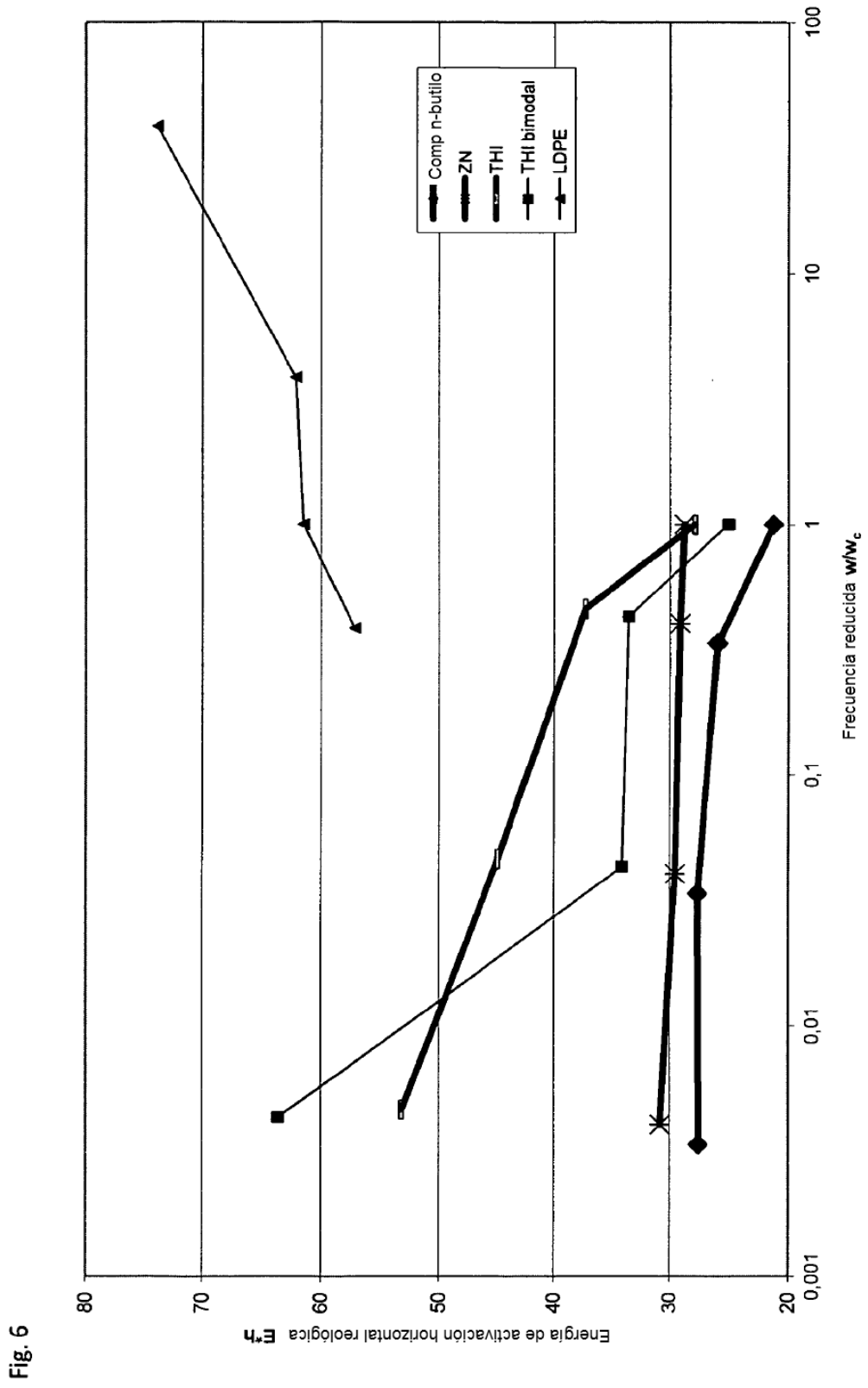


Fig. 7

