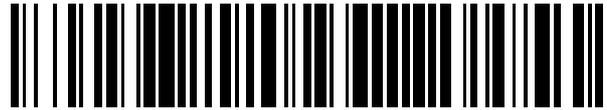


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 487 517**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/08** (2006.01)

**F16L 9/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2009 E 09161092 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.07.2014 EP 2256158**

54 Título: **Composición polimérica para artículos reticulados**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.08.2014**

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)  
Wagramerstrasse 17-19  
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**EK, CARL-GUSTAV;  
PALMLÖF, MAGNUS y  
PRADES, FLORAN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 487 517 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

Composición polimérica para artículos reticulados

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un uso de una composición polimérica para producir un artículo reticulado, a un método para preparar un artículo reticulado y a artículos reticulados.

**Técnica anterior**

10 Se sabe bien que la reticulación de polímeros, por ejemplo poliolefinas, contribuye sustancialmente a una resistencia mejorada al calor y la deformación, propiedades de fluencia, resistencia mecánica, resistencia química y resistencia a la abrasión de un polímero. Por lo tanto, los polímeros reticulados se usan ampliamente en diferentes aplicaciones finales, tales como en aplicaciones en tuberías. En una reacción de reticulación de un polímero, entre otros, se forman fundamentalmente reticulaciones interpolímero (puentes). La reticulación puede efectuarse por reacción de radicales usando, entre otros, irradiación o agentes de generación de radicales libres, tales como peróxidos, estando ambos métodos de formación de radicales libres bien documentados en la bibliografía. Una tecnología de reticulación alternativa es, por ejemplo, la denominada tecnología de reticulación de silano, en la que se introducen grupos silano al polímero por copolimerización o injerto y la reticulación se efectúa hidrolizando en primer lugar los grupos silano que después se reticulan en presencia de un catalizador de reticulación como se describe en la patente WO2002096962.

15 El polímero de etileno es uno de los polímeros usados habitualmente para la reticulación. Se sabe que ciertas propiedades del polímero de etileno, incluyendo propiedades que tienen un efecto sobre la eficacia de reticulación, entre otros, sobre la velocidad y el grado de reticulación, pueden variar, entre otros, dependiendo de

- el tipo de proceso de polimerización, tal como polimerización a alta presión o un proceso de polimerización a baja presión,

- las condiciones del proceso, y,

25 - especialmente en caso de la polimerización a baja presión, el catalizador usado en el proceso. Por ejemplo, el polietileno tiene típicamente una distribución del peso molecular (DPM =  $P_m/M_n$ ), una distribución de comonomero, una denominada ramificación de cadena larga (RCL) y/o un grado de insaturación característicos dependiendo del tipo de catalizador, tal como Ziegler Natta, Cr o un catalizador de un solo sitio, usado en la polimerización. De estas propiedades variables, entre otras, DPM y el grado de insaturación, pueden tener un efecto sobre la eficacia de reticulación.

30 Se sabe que el grado de insaturación, por ejemplo la cantidad de enlaces dobles entre dos átomos de carbono (denominado en la presente memoria como enlaces dobles carbono-carbono), por ejemplo el resto  $-CH=CH-$  o vinilo, es decir,  $CH_2=CH-$ , presente en el polímero de etileno, contribuye a la eficacia de reticulación del polímero de etileno, especialmente cuando la reticulación es por reacción por radicales. Normalmente, el polímero de etileno que se polimeriza usando un catalizador de Ziegler Natta tiene un bajo grado de insaturación (típicamente menor que 0,18 vinilos /1000C). Además, los polímeros de etileno basados en Ziegler Natta típicos carecen de una RCL medible. Por lo tanto, el polímero de etileno producido usando un catalizador de Ziegler Natta no se ha usado para artículos reticulados.

35 Asimismo, los polímeros de etileno producidos usando un catalizador convencional de un solo sitio típicamente tienen un bajo grado de insaturación y, adicionalmente, normalmente tienen una DPM estrecha que sacrifica el procesamiento del polímero. Se conocen también en la técnica anterior catalizadores de un solo sitio específicos, que producen un polímero de etileno con grupos vinilo y con Ramificación de Cadena Larga (RCL). Por ejemplo, el documento WO2005103100 de Basell, describe un catalizador de un solo sitio que proporciona un polímero de etileno que tiene más de 0,5 grupos vinilo / 1000 átomos de carbono y también RCL, y puede estar modificado adicionalmente, por ejemplo, reticulado. Otro catalizador específico de un solo sitio, denominado Catalizador de Geometría Restringida (CGR), polimeriza el polietileno que contiene RCL y puede estar reticulado, véase por ejemplo en los documentos WO9726297 y EP885255 de Dow.

40 Por lo tanto, los polímeros de etileno producidos usando un catalizador de Cr (denominado en la presente memoria polietileno de Cr), se han usado convencionalmente en artículos reticulados, puesto que el catalizador de Cr proporciona un grado de insaturación relativamente alto al polietileno resultante (típicamente, más de 0,5 vinilos/1000C) y son industrialmente procesables.

45 El actual polietileno de Cr tiene, entre otros, el inconveniente de que la DPM es muy ancha. En consecuencia, el polietileno de Cr típico contiene un fracción de peso molecular ( $P_m$ ) considerablemente baja que disminuye las propiedades mecánicas, tales como resistencia, del polímero y también disminuye la eficacia de reticulación, puesto que las cadenas de peso molecular muy bajo no proporcionan una reticulación suficiente. La fracción de bajo  $P_m$  puede proporcionar también inhomogeneidades al producto de polietileno de Cr que afectan negativamente a la

capacidad de procesamiento del polímero y a la calidad del producto final. Además, la fracción de bajo Pm puede provocar problemas de humos y vapores durante el procesamiento de la misma, así como problemas de sabor y olor (SyO) al producto final. El polietileno de Cr se produce convencionalmente en un proceso unimodal que normalmente limita la adaptabilidad del Pm y, de esta manera, la DPM.

5 El polietileno de baja densidad producido en un proceso a alta presión (denominado en la presente memoria LDPE) está altamente ramificado y también puede tener una insaturación beneficiosa para la reticulación. Por lo tanto, también se ha usado LDPE para la reticulación de artículos, entre otros, en aplicaciones donde se desea un polietileno de baja densidad "más blando".

10 Otro medio conocido para aumentar la insaturación y, de esta manera, la eficacia de reticulación es polimerizar etileno junto con comonómeros poliinsaturados, tales como dienos, y/o añadir agentes promotores de la reticulación. Sin embargo, ambos medios aumentan la complejidad y el coste del proceso de producción del artículo reticulado.

Existe una necesidad continua en el campo de los polímeros de encontrar soluciones alternativas para el polímero adecuadas para aplicaciones que demandan un polímero reticulable y, particularmente, donde los artículos reticulados deben satisfacer altos requisitos y regulaciones rigurosas por parte de las autoridades.

### 15 **Objetos de la invención**

Uno de los objetos de la presente invención es proporcionar un proceso para producir artículos reticulados, preferiblemente por reacción por radicales usando irradiación o agentes de generación de radicales libres, o ambos, un proceso de preparación para producir un artículo reticulado, en el que se usa el polímero alternativo y posteriormente se reticula, y también un artículo reticulado que comprende el polímero alternativo en forma reticulada. La distribución del peso molecular (DPM) del polímero alternativo para el artículo reticulado de la invención no está limitada y, de esta manera, el polímero puede ser unimodal o multimodal con respecto a la DPM. Además, la densidad del polímero alternativo no está limitada, con lo que pueden producirse artículos reticulados para diversas aplicaciones finales.

25 De esta manera, la presente invención amplía la gama de productos de artículos reticulados y posibilita soluciones adaptadas adicionales para satisfacer las demandas crecientes de los productores de productos poliméricos y los requisitos de calidad exigidos para los productos finales.

Más preferiblemente, la presente invención proporciona una solución que resuelve los problemas de la técnica anterior.

### **Sumario de la invención**

30 Un proceso para la preparación de un artículo reticulado que comprende:

(I) polimerizar etileno opcionalmente junto con uno o más comonómero(s) en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta para formar un polímero de etileno que contiene enlaces dobles carbono-carbono y dicho polímero de etileno tiene:

35 (A) una capacidad de reticulación, expresada como un contenido de gel, de al menos un 50% en peso cuando se mide a partir de una muestra en forma de disco del polímero de etileno reticulado (ASTM D 2765-01, Método A, extracción con decalina); y/o

(B) enlaces dobles carbono-carbono en una cantidad mayor que 0,2 enlaces dobles carbono-carbono / 1000 átomos de carbono, medidos por FT IR; y

40 en el que el polímero de etileno es un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno con uno o más comonómeros seleccionados de:

- elastómeros (POE), plastómeros (POP) o copolímeros de etileno de muy baja densidad (VLDPE) que cubren el intervalo de densidad de 855 a 909 kg/m<sup>3</sup>, (ISO1183)

- copolímeros de etileno de baja densidad lineal (LLDPE) que tienen una densidad de 910 a 930 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente de 910 a 929 kg/m<sup>3</sup>, más preferiblemente de 915 a 929 kg/m<sup>3</sup>, o

45 - copolímeros de etileno de densidad media (MDPE) que tienen una densidad de 931 a 945 kg/m<sup>3</sup>;

(II) preparar una composición polimérica que comprende al menos un 50% en peso de dicho polímero de etileno;

(III) formar un artículo que consiste en dicha composición polimérica de la etapa (II);

(IV) reticular el artículo obtenido de la etapa (III).

### 50 **Descripción detallada**

El término "grupo vinilo" significa en lo anterior y posterior en la presente memoria grupos  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  que se miden por FT IR de acuerdo con la sección "Cantidad de Insaturación" como se define más adelante en el apartado "Métodos de determinación".

5 Más preferiblemente, al contrario de las enseñanzas de la técnica anterior, se ha descubierto ahora que el polietileno de ZN que está insaturado tiene inesperadamente una buena eficacia de reticulación indicada, entre otros, por la velocidad de reticulación y el grado de reticulación. La expresión "insaturado" significa en la presente memoria enlaces dobles carbono-carbono como se ha descrito anteriormente y que están presentes en la estructura básica, o en una ramificación opcional, o en ambas, de la molécula de polietileno de ZN insaturado.

10 De esta manera, preferiblemente, el polietileno de ZN contiene dichos enlaces dobles carbono-carbono de la composición polimérica. Es decir, dicho contenido de enlace doble preferiblemente se origina a partir del polietileno de ZN.

15 La expresión "enlaces dobles carbono-carbono" significa en la presente memoria los enlaces dobles carbono-carbono presentes en el polietileno de ZN, y estos enlaces dobles carbono-carbono se originan a partir de grupos vinilo, grupos vinilideno y grupos *trans*-vinileno, en el polietileno de ZN. De esta manera, la "cantidad de enlaces dobles carbono-carbono" como se define anterior o posteriormente, significa la suma total de grupos vinilo, vinilideno y *trans*-vinileno / 1000 átomos de carbono. Naturalmente, el polietileno de ZN, no contiene necesariamente todos los tipos anteriores de enlaces dobles. Sin embargo, cualquiera de los tres tipos, si estuviera presente, se calcula respecto a la "cantidad de enlaces dobles carbono-carbono". La cantidad de enlaces dobles carbono-carbono / 1000 átomos de carbono o grupos vinilo / 1000 átomos de carbono en las definiciones anteriores y posteriores se determina de acuerdo con la sección "Cantidad de Insaturación" como se describe más adelante en el apartado "Métodos de Determinación" y se denomina en la presente memoria anterior y posteriormente y en las reivindicaciones resumidamente "medida por FT IR".

20 Más preferiblemente, el polietileno de ZN contiene al menos 0,3 enlaces dobles carbono-carbono / 1000 átomos de carbono, preferiblemente al menos 0,4 enlaces dobles carbono-carbono / 1000 átomos de carbono, más preferiblemente al menos 0,5 enlaces dobles carbono-carbono / 1000 átomos de carbono. El límite superior de la cantidad de enlaces dobles carbono-carbono presente en el polietileno de ZN no está limitado y puede ser, preferiblemente menor que 5,0 / 1000 átomos de carbono, preferiblemente menor que 3,0 / 1000 átomos de carbono.

25 Más preferiblemente, el polímero de etileno de polietileno de ZN contiene al menos 0,19 grupos vinilo / 1000 átomos de carbono, preferiblemente al menos 0,2 grupos vinilo / 1000 átomos de carbono, preferiblemente al menos 0,3 grupos vinilo / 1000 átomos de carbono, preferiblemente al menos 0,4 grupos vinilo / 1000 átomos de carbono, más preferiblemente al menos 0,5 grupos vinilo / 1000 átomos de carbono medido por FT IR. Preferiblemente, la cantidad total de grupos vinilo es menor que 4,0 / 1000 átomos de carbono medida por FT IR.

30 En una realización preferible, el polietileno de ZN contiene al menos 0,2 grupos vinilo por cadena, preferiblemente al menos 0,3, preferiblemente al menos 0,5, más preferiblemente al menos 0,6, más preferiblemente al menos 0,7, más preferiblemente al menos 0,8, aún más preferiblemente al menos 0,9, grupos vinilo/cadena. El límite superior no está limitado y es preferiblemente hasta 4,0 grupos vinilo/cadena, más preferiblemente hasta 2,0. La cantidad de grupos vinilo/cadena se determina de acuerdo con la sección "Cantidad de Insaturación" como se describe en el apartado "Métodos de Determinación".

35 El grado de reticulación obtenido con el polietileno de ZN insaturado, que preferiblemente contiene grupos vinilo como se define anterior o posteriormente o en las reivindicaciones, es sorprendentemente alto. Además, la insaturación reivindicada como presente en el polietileno de ZN de la invención proporciona un nivel de reticulación suficiente, cuando el artículo que comprende el polietileno de ZN está reticulado. El grado de reticulación del polietileno de ZN es comparable con el del polietileno de Cr y también factible industrialmente, de manera que no hay necesidad de aumentar la insaturación usando comonómeros poliinsaturados, tales como dienos, o injertando compuestos reticulables. Puede conseguirse el grado de reticulación deseado con las cantidades usadas convencionalmente de un agente de generación de radical libres o de irradiación. Además, a un contenido seleccionado de enlace doble carbono-carbono, preferiblemente el contenido de grupo vinilo, dentro del intervalo de la invención, el nivel de reticulación puede disminuirse o aumentarse, dependiendo de la aplicación final deseada, ajustando la cantidad de agente de generación de radicales libres o de irradiación.

40 En el caso de la realización preferida de la invención, en la que los enlaces dobles carbono-carbono reivindicados y preferidos, preferiblemente grupos vinilo, están presentes en el polietileno de ZN insaturado, la composición polimérica puede contener opcionalmente, aunque no necesariamente, funcionalidades adicionales distintas de enlaces dobles carbono-carbono que contribuyen a la eficacia o grado de reticulación, tal como los denominados  
45 promotores de la reticulación, componentes poliméricos adicionales que pueden contener compuestos copolimerizados o injertados que contienen grupos reticulables y/o el polietileno de ZN insaturado, adicionalmente a dichos enlaces dobles carbono-carbono, puede contener preferiblemente grupos vinilo, compuestos copolimerizados o injertados que contienen grupos reticulables.

Preferiblemente, el polietileno de ZN insaturado se polimeriza sin usar ningún comonomero poliinsaturado que contenga enlaces dobles carbono-carbono. Asimismo preferiblemente, el polímero de etileno ZN insaturado no contiene compuestos injertados que contengan grupos funcionales reticulables tales como grupos silano reticulables.

5 Típicamente, la insaturación del polietileno de ZN se proporciona durante el proceso de polimerización de una manera conocida ajustando las condiciones del proceso y/o mediante la elección del catalizador de Ziegler Natta sin usar ningún comonomero poliinsaturado.

10 Adicional y preferiblemente, antes de la reticulación el polietileno de ZN no tiene ninguna ramificación de cadena larga (RCL). Preferiblemente, el polietileno de ZN, antes de la reticulación, tiene un índice de fusión  $MFR_{21}/MFR_2$  de menos de 80, preferiblemente de menos de 65, aún más preferiblemente de menos de 50. RCL significa, preferiblemente en la presente memoria, ramificación de cadena larga que se proporciona a un polietileno mediante un catalizador distinto de un catalizador de ZN. Más preferiblemente, el polietileno de ZN, antes de la reticulación, no contiene RCL originaria de un catalizador de geometría restringida como se analiza, por ejemplo, en el documento EP885255 para los denominados polímeros SLEP.

15 Una ventaja en el uso de polietileno de ZN para producir artículos reticulados es que la DPM no está limitada, sino que puede adaptarse dependiendo de las necesidades. Por ejemplo, en comparación con el polietileno de Cr convencional, es posible usar polietileno de ZN con una DPM estrecha para artículos reticulables. En esta realización esta DPM estrecha mejora la respuesta de reticulación. Además, los problemas de olor y sabor de la técnica anterior preferiblemente pueden disminuirse o incluso evitarse mediante el uso de polietileno de ZN en artículos reticulados.

20 Sorprendentemente, se ha descubierto también que el polietileno de ZN proporciona un buen rendimiento de reticulación incluso con un polímero de menor Pm en comparación con el polietileno de Cr.

Adicionalmente, sin quedar limitado a teoría alguna, se cree que aumentando el valor de Mn del polietileno de ZN, entre otros, el grado de reticulación puede aumentarse en consecuencia.

25 Preferiblemente, el polietileno de ZN tiene un rendimiento de procesamiento muy ventajoso, cuando se compara, por ejemplo, con el polietileno que puede obtenerse usando un catalizador de un solo sitio.

El polietileno de ZN insaturado de la presente invención se usa preferiblemente como el único componente reticulable para producir el artículo reticulado.

30 Los subintervalos, propiedades y realizaciones preferibles del polietileno de ZN de la invención se describen a continuación en términos generalizables, y se aplican común e independientemente, en cualquier combinación, al proceso de preparación de un artículo reticulado en el que se usa el polietileno de ZN. Si no se especifica en la parte de descripción, entonces los métodos de medición para las propiedades de la composición polimérica, del polietileno de ZN y del artículo reticulado, como se define anterior o posteriormente, se describen más adelante a continuación en el apartado "Métodos de determinación".

#### Polietileno de ZN antes de la reticulación

35 Los siguientes intervalos y otras propiedades preferidas se describen para el polietileno de ZN antes de la reticulación, es decir, cuando se usan para producir un artículo reticulado y para un artículo reticulado antes de (previamente a) la reticulación del artículo.

40 El polietileno de ZN puede ser unimodal o multimodal con respecto a la distribución del peso molecular (DPM =  $Pm/Mn$ ). El término "multimodal" significa en la presente memoria, a menos que se indique otra cosa, multimodalidad con respecto a la distribución del peso molecular e incluye también polímero bimodal. Generalmente, un polietileno que comprende al menos dos fracciones de polietileno, que se han producido en diferentes condiciones de polimerización, lo que da como resultado diferentes pesos moleculares (ponderal) y distribuciones de peso molecular para las fracciones, se denomina "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes fracciones de polímero presentes en el polímero. De esta manera, por ejemplo, un polímero multimodal incluye un polímero denominado "bimodal" que consiste en dos fracciones. La forma de la curva de distribución del peso molecular, es decir, el aspecto del gráfico de la fracción en peso del polímero como una función de su peso molecular, de un polímero multimodal, mostrará dos o más máximos o, típicamente, se ensancha claramente en comparación con las curvas para las fracciones individuales. Por ejemplo, si un polímero se produce en un proceso multifase secuencial, utilizando reactores acoplados en serie y usando diferentes condiciones en cada reactor, las fracciones del polímero producidas en los diferentes reactores tendrán cada una su propia distribución del peso molecular y peso molecular promedio ponderal. Cuando se registra la curva de distribución del peso molecular de tal polímero, las curvas individuales a partir de estas fracciones se forman típicamente junto con una curva de distribución del peso molecular ensanchada para el producto polimérico total resultante. En el caso de un polietileno de ZN multimodal, el polímero comprende al menos un componente (A) de menor peso molecular promedio ponderal (PMB) y un componente (B) de mayor peso molecular promedio ponderal (PMA). Dicho componente de PMB tiene un peso molecular menor que el componente de PMA.

45

50

55

El polietileno de ZN tiene preferiblemente una DPM de al menos 2,5, preferiblemente al menos 2,9, preferiblemente de 3 a 20, más preferiblemente de 3,3 a 15, aún más preferiblemente de 3,5 a 10.

Como se ha mencionado anteriormente, el polietileno de ZN puede ser un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno con uno o más comonómeros.

- 5 Un comonómero, como se usa en la presente memoria, significa unidades monoméricas distintas de etileno que son copolimerizables con etileno.

El término "copolímero de etileno con uno o más comonómeros", como se usa en la presente memoria, es preferiblemente un copolímero de etileno con uno o más comonómero(s) de olefina, preferiblemente polímeros que comprenden unidades de repetición derivadas de etileno y al menos otro monómero de alfa olefina C3-20. Preferiblemente, el copolímero de etileno de ZN puede formarse a partir de etileno junto con al menos un comonómero de alfa-olefina C4-12, más preferiblemente con al menos un comonómero de alfa-olefina C4-8, por ejemplo con 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Preferiblemente, el copolímero de etileno de ZN es un copolímero binario, es decir, el polímero contiene etileno y un comonómero, o un terpolímero, es decir, el polímero contiene etileno y dos o tres comonómeros. Preferiblemente, el copolímero de etileno de ZN comprende un copolímero de etileno y hexeno, un copolímero de etileno y octeno o un copolímero de etileno y buteno. La cantidad de comonómero, si estuviera presente, en el copolímero de etileno de ZN es preferiblemente al menos un 0,25% en moles respecto al etileno.

La densidad del polietileno de ZN insaturado puede variar ampliamente dependiendo de la aplicación final.

- 20 El polietileno de ZN se selecciona de elastómeros (POE), plastómeros (POP), copolímeros de etileno de muy baja densidad (VLDPE), copolímero de etileno de baja densidad lineal (LLDPE) o copolímeros de etileno de densidad media (MDPE). Estos tipos bien conocidos se nombran de acuerdo con su densidad superficial.

- 25 En la presente memoria, los elastómeros, plastómeros y VLDPE cubren el intervalo de densidad de 855 a 914 kg/m<sup>3</sup>. Los elastómeros tienen una densidad en el intervalo de 855 a 884 kg/m<sup>3</sup>. Los elastómeros tienen una densidad en el intervalo de 855 a 904 kg/m<sup>3</sup>. El VLDPE tiene una densidad en el intervalo de 905 a 909 kg/m<sup>3</sup>. El LLDPE tiene una densidad de 910 a 930 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente de 910 a 929 kg/m<sup>3</sup>, más preferiblemente de 915 a 929 kg/m<sup>3</sup>. El MDPE tiene una densidad de 931 a 945 kg/m<sup>3</sup>.

- 30 Cada uno de VLDPE, LLDPE o MDPE son tipos igualmente preferibles de polietileno de ZN adecuados para la presente invención. Más preferiblemente, el polietileno de ZN se selecciona de cualquiera de los polímeros LLDPE o MDPE igualmente preferido como se ha definido anteriormente. En una realización preferible, el polietileno de ZN es un copolímero de LLDPE o MDPE que tiene una densidad como se ha definido anteriormente, preferiblemente un copolímero de LLDPE que tiene una densidad como se ha definido anteriormente, más preferiblemente el polietileno de ZN es un copolímero de LLDPE que tiene una densidad de 910 a 930 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente de 910 a 929 kg/m<sup>3</sup>, más preferiblemente de 915 a 929 kg/m<sup>3</sup>.

- 35 El polietileno de ZN tiene preferiblemente un MFR<sub>2</sub> de 0,01 a 200,0 g/10 min, preferiblemente de 0,05 a 150,0 g/10 min, preferiblemente de 0,1 a 20,0 g/10 min, más preferiblemente de 0,2 a 11,0 g/10 min. En algunas realizaciones, se prefiere un MFR<sub>2</sub> de 0,2 a 5,0 g/10 min. Un MFR<sub>5</sub> preferible es de 0,01 a 60,0 g/10 min, preferiblemente de 0,1 a 30,0 g/10 min. En algunas realizaciones, se prefiere un MFR<sub>5</sub> de 0,1 a 5,0 g/10 min. Un MFR<sub>21</sub> es preferiblemente de 0,1 a 50,0 g/10 min, preferiblemente de 0,2 a 40,0 g/10 min. Una FRR<sub>21/2</sub> es preferiblemente de menos de 80, preferiblemente de menos de 65, más preferiblemente de 15 a 60, aún más preferiblemente de 15 a 35.

- 40 En aplicaciones para tuberías preferibles en las que la reticulación se efectúa usando un agente de generación de radicales libres, tal como peróxido, el polietileno de ZN, antes de la reticulación, tiene preferiblemente un MFR<sub>2</sub> de 0,01 a 5,0 g/10 min, preferiblemente de 0,05 a 2,0 g/10 min, preferiblemente de 0,2 a 1,4 g/10 min. Un MFR<sub>21</sub> de menos de 40,0 g/10 min, preferiblemente de 2 a 35,0 g/10 min y más preferiblemente de 3 a 25 g/10 min. La FRR<sub>21/5</sub> es preferiblemente de hasta 50, preferiblemente de 2 a 35, más preferiblemente de 10 a 30.

- 45 En aplicaciones para tuberías preferibles en las que la reticulación se efectúa usando irradiación, el polietileno de ZN, antes de la reticulación, tiene preferiblemente un MFR<sub>2</sub> de 0,01 a 5,0 g/10 min, preferiblemente de 0,05 a 2,0 g/10 min, preferiblemente de 0,2 a 1,4 g/10 min. Preferiblemente, el valor de MFR<sub>5</sub> está en el intervalo 0,1 a 2 g/10 min. El MFR<sub>21</sub> es preferiblemente de menos de 40,0 g/10 min, preferiblemente de menos de 2 a 35 g/10 min, más preferiblemente menos de 20 g/10 min, especialmente de 5 a 20 g/10 min.

- 50 El polietileno de ZN preferiblemente tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de al menos 7.000, preferiblemente de al menos 10.000 g/mol, preferiblemente de al menos 15.000 g/mol, más preferiblemente de al menos 20.000 g/mol, más preferiblemente de al menos 25.000 g/mol, más preferiblemente de 25.000 a 250.000 g/mol, más preferiblemente de 26.000 a 200.000 g/mol. Adicionalmente preferiblemente, el polietileno de ZN tiene un peso molecular promedio ponderal (Pm) de al menos 35.000 g/mol, preferiblemente de 75.000 g/mol a 800.000 g/mol, preferiblemente de 85.000 g/mol a 500.000 g/mol, más preferiblemente de 90.000 g/mol a 300.000 g/mol.

La invención está basada, por lo tanto, en polietileno de ZN adecuado para producir un artículo reticulado y

5 adecuado en un artículo reticulado, polímero que tiene propiedades ventajosas y se produce usando uno o más catalizador(es) de Ziegler Natta (ZN). Preferiblemente el polietileno de ZN se produce usando catalizador(es) de ZN como el(los) único(s) catalizador(es). En el caso de un polietileno de ZN multimodal, el polietileno de ZN comprende al menos un polímero de PMB (A) y un polímero de PMA (B) que pueden obtenerse, preferiblemente, usando el(los) mismo(s) catalizador(es) de ZN. Si el polietileno de ZN multimodal comprende otros componentes, entonces todos los componentes se polimerizan preferiblemente usando el mismo catalizador de ZN.

10 Opcionalmente, el polietileno de ZN puede comprender también, por ejemplo, hasta un 5% en peso de un prepolímero de polietileno bien conocido que puede obtenerse a partir de una etapa de prepolimerización como se sabe bien en la técnica, por ejemplo como se describe en el documento WO9618662. En el caso de un prepolímero de este tipo, el componente del prepolímero típicamente está comprendido en el componente unimodal o en uno del multimodal, por ejemplo un componente de PMB y PMA, o alternativamente forma una fracción de Pm diferente, es decir, un componente adicional, del polietileno de ZN y, de esta manera, contribuye a la multimodalidad. Preferiblemente, el prepolímero se polimeriza usando el mismo catalizador de ZN que el polietileno de ZN unimodal o multimodal.

15 Por homopolímero de etileno se entiende un polímero que consiste sustancialmente en unidades de etileno. Como las corrientes de proceso pueden tener una pequeña cantidad de otras especies polimerizables como impurezas, el homopolímero puede contener una pequeña cantidad de unidades distintas de etileno. El contenido de tales unidades debería ser menor del 0,2% en moles, preferiblemente menor del 0,1% en moles.

El polietileno de ZN también puede ser multimodal con respecto al comonomero y/o la distribución de densidad.

20 El polietileno de ZN adecuado para la presente invención no es crítico, y puede ser cualquier polietileno de ZN con la condición de que proporcione la capacidad de reticulación, que preferiblemente comprenda enlaces dobles carbono-carbono, preferiblemente grupos vinilo, como se define anteriormente, posteriormente, o en las reivindicaciones, y sea adecuado para su uso para producir artículos reticulados y en artículos reticulados. Tales polímeros de polietileno de ZN adecuados, por ejemplo, pueden estar disponibles en el mercado o producirse de acuerdo con y de forma análoga a los procesos de polimerización convencionales que están bien documentados en la bibliografía de polímeros.

#### Proceso de polimerización

30 El polietileno de ZN puede ser unimodal con respecto a la DPM. El polietileno de ZN unimodal puede obtenerse por una polimerización en una sola fase en un único reactor de una manera bien conocida y documentada. Alternativamente, el polietileno de ZN puede ser multimodal (por ejemplo, bimodal), y puede obtenerse combinando mecánicamente juntos dos o más componentes poliméricos diferentes o, preferiblemente, por combinación *in situ* en un proceso de polimerización multifase durante el proceso de preparación de los componentes poliméricos. La combinación tanto mecánica como *in situ* se conocen bien en el campo. El polietileno de ZN multimodal se produce típicamente en un proceso de polimerización multifase en presencia de un único catalizador de Ziegler Natta.

35 En el proceso de polimerización multifase se polimerizan etileno y alfa-olefinas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono en un proceso que comprende al menos dos fases de polimerización. Cada fase de polimerización puede realizarse en un reactor diferente, pero pueden realizarse también en al menos dos zonas de polimerización distintas en un reactor. Preferiblemente, el proceso de polimerización multifase se realiza en al menos dos fases de polimerización en cascada.

#### Catalizador

40 El catalizador de polimerización de Ziegler-Natta usado para polimerizar el polietileno de ZN de la invención no es crítico y puede ser cualquier catalizador de ZN adecuado para los procesos en los que se produce polietileno con capacidad de reticulación, preferiblemente que contiene enlaces dobles carbono-carbono, preferiblemente grupos vinilo. Por consiguiente, los catalizadores de Ziegler-Natta son uno de los catalizadores de coordinación muy bien conocidos y usados comúnmente para producir polímeros y típicamente comprenden un componente de metal de transición y un activador. Un ejemplo típico de catalizadores de ZN son aquellos producidos activando haluros de titanio con compuestos organometálicos tales como trietilaluminio.

50 Más específicamente, el componente de metal de transición comprende típicamente un metal del Grupo 4 o 5 del Sistema Periódico (IUPAC) como un metal activo. Además, puede contener otros metales o elementos, como elementos de los Grupos 2, 13 y 17,

55 Preferiblemente y como se ha mencionado anteriormente, el catalizador de polimerización contiene un compuesto de titanio, un compuesto de aluminio y un compuesto de magnesio. Tales catalizadores de Ziegler-Natta pueden ser catalizadores de Ziegler-Natta homogéneos o, alternativamente, heterogéneos, es decir, catalizadores de Ziegler-Natta sólidos que pueden ser productos solidificados o precipitados de los materiales de partida o estar soportados sobre un soporte externo en forma de partículas.

El compuesto de titanio normalmente es un halógeno que contiene un compuesto de titanio, preferiblemente cloro

que contiene un compuesto de titanio. Un compuesto de titanio especialmente preferido es tetracloruro de titanio.

El compuesto de aluminio es típicamente alquil aluminio. Los compuestos especialmente preferidos son dicloruros de alquil aluminio.

5 El compuesto de magnesio es típicamente un producto de reacción de un dialquil magnesio, un alcohol y un agente de cloración. El alcohol es convencionalmente un monoalcohol alifático lineal o ramificado.

El soporte externo en forma de partículas puede ser un soporte de óxido inorgánico, tal como sílice, alúmina, titanía, sílice-alúmina y sílice-titanía, o un soporte basado en magnesio, tal como un soporte de dicloruro de magnesio.

10 Puede prepararse un catalizador preferible poniendo en contacto secuencialmente el soporte con los compuestos mencionados anteriormente, como se describe en los documentos EP 688794 o WO 99/51646. Alternativamente, este puede prepararse preparando en primer lugar una disolución a partir de los componentes y después poniendo en contacto la disolución con un soporte, como se describe en el documento WO 01/55230.

15 Otros catalizadores de Ziegler Natta adecuados contienen un compuesto de titanio junto con un compuesto de haluro de magnesio que actúa como soporte. De esta manera, el catalizador contiene un compuesto de titanio sobre un dihaluro de magnesio, como dicloruro de magnesio. Tales catalizadores se describen, por ejemplo, en los documentos WO 2005/118655 y EP 810235.

20 Como otra realización preferible más de catalizadores de Ziegler Natta son los catalizadores preparados por un método, en el que se forma una emulsión, en la que los componentes activos forman una fase dispersada, es decir, discontinua, en la emulsión de al menos dos fases líquidas. La fase dispersada, en forma de gotas, solidifica de la emulsión, en la que se forma el catalizador en forma de partículas sólidas. Los principios de preparación de estos tipos de catalizadores se dan en el documento WO2003/106510 de Borealis.

#### Activadores

25 El catalizador de Ziegler-Natta se usa junto con un activador. Los activadores adecuados son compuestos de alquilo metálico y especialmente compuestos de alquil aluminio. Estos compuestos incluyen haluros de alquil aluminio, tales como dicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, cloruro de dimetilaluminio. Estos incluyen también compuestos de trialquilaluminio, tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio y tri-n-octilaluminio. Adicionalmente, estos incluyen oxo-compuestos de alquilaluminio, tales como metilaluminoxano (MAO), hexaisobutilaluminoxano (HIBAO) y tetraisobutilaluminoxano (TIBAO). Asimismo, pueden usarse también otros compuestos de alquil aluminio, tales como isoprenilaluminio. Los activadores especialmente preferidos son trialquilaluminios, de los cuales se usa particularmente trietilaluminio, trimetilaluminio y tri-isobutilaluminio.

30

La cantidad en la que se usa el activador depende del catalizador y activador específicos. Típicamente, se usa trietilaluminio en una cantidad tal que la relación molar de aluminio al metal de transición, tal como Al/Ti, es de 1 a 1000, preferiblemente de 3 a 100 y en particular de 5 a 30 mol/mol.

#### Polimerización

35 Es evidente que la propiedad de insaturación reivindicada del polietileno de ZN es muy bien conocida como tal, pero el uso reivindicado del mismo y el polietileno de ZN de la invención que está en forma reticulada en un artículo es novedoso e implica una etapa inventiva debido a la sorprendente eficacia de reticulación. La insaturación puede obtenerse controlando las condiciones del proceso y, opcionalmente, eligiendo el catalizador de ZN que, como se ha dicho anteriormente, puede ser un catalizador convencional, como sabe bien un experto en la materia.

40 El polietileno de ZN puede producirse en cualquier proceso de polimerización adecuado conocido en la técnica.

45 Un polietileno de ZN unimodal puede producirse, por ejemplo, en cualquiera de las siguientes zonas de reacción y reactores, preferiblemente en cualquiera de las condiciones de suspensión, disolución, o en fase gas. En la zona de polimerización, se introduce un catalizador, etileno, opcionalmente un diluyente inerte, y opcionalmente un agente regulador del peso molecular, tal como hidrógeno, y/o un comonomero, en una relación molar deseada respecto al etileno.

50 Cuando se prepara un polietileno de ZN multimodal, entonces en la zona de polimerización se introduce un catalizador, etileno, opcionalmente un diluyente inerte, y opcionalmente hidrógeno y/o un comonomero. Por ejemplo, se produce un componente de polímero de etileno de bajo peso molecular preferiblemente en una primera zona de polimerización y el componente de copolímero de etileno de alto peso molecular se produce en una segunda zona de polimerización. La primera zona de polimerización y la segunda zona de polimerización pueden estar conectadas en cualquier orden, es decir, la primera zona de polimerización puede preceder a la segunda zona de polimerización, o la segunda zona de polimerización puede preceder a la primera zona de polimerización o, alternativamente, las zonas de polimerización pueden estar conectadas en paralelo. Sin embargo, se prefiere hacer funcionar las zonas de polimerización en un modo en cascada. Las zonas de polimerización pueden funcionar en condiciones de

suspensión, disolución, o en fase gas, o en cualquier combinación de las mismas. Las configuraciones de reactor adecuadas se describen, entre otros, en los documentos WO-A-92/12182, EP-A-369436, EP-A-503791, EP-A-881237 y WO-A- 96/18662. Los ejemplos de procesos donde las zonas de polimerización están dispuestas dentro de un sistema de reactor se describen en los documentos WO-A-99/03902, EP-A-782587 y EP-A-1633466.

- 5 A menudo se prefiere retirar los reactivos de la fase de polimerización anterior del polímero antes de introducirlo en la fase de polimerización posterior. Esto se realiza preferiblemente cuando se transfiere el polímero de una fase de polimerización a otra. Los métodos adecuados se describen, entre otros, en los documentos EP-A-1415999 y WO-A-00/26258.

- 10 La polimerización en la zona de polimerización se realiza preferiblemente en suspensión o en disolución, por ejemplo en suspensión. El catalizador puede alimentarse, por ejemplo, de una manera convencional al reactor. Después, las partículas poliméricas formadas en la polimerización, junto con el catalizador fragmentado y dispersado dentro de las partículas, se suspenden en el hidrocarburo fluido. La suspensión se agita para posibilitar la transferencia de reactivos del fluido a las partículas.

- 15 La polimerización normalmente tiene lugar en un diluyente inerte, típicamente un diluyente de tipo hidrocarburo tal como metano, etano, propano, n-butano, isobutano, pentanos, hexanos, heptanos, octanos o sus mezclas. Preferiblemente, el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o una mezcla de tales hidrocarburos. Los diluyentes especialmente preferidos son, entre otros, isobutano o propano, que posiblemente contiene una cantidad minoritaria de metano, etano y/o butano.

- 20 El contenido de etileno en la fase fluida de la suspensión puede ser de 2 a 50% en moles, preferiblemente de 3 a 20% en moles y en particular de 5 a 15% en moles. El beneficio de tener una alta concentración de etileno es que la productividad del catalizador aumenta, pero el inconveniente es que entonces hay más etileno que es necesario reciclar que si la concentración fuera menor.

- 25 El polietileno de ZN insaturado puede producirse, por ejemplo, en la polimerización en suspensión, con lo que se sabe que las mayores temperaturas de polimerización proporcionan insaturación al polietileno de ZN polimerizado. El reactor de polimerización en suspensión puede funcionar, típicamente, de 50 a 115°C, preferiblemente de 60 a 110°C y, en particular, de 70 a 105°C. La presión es de 1 a 150 bar, preferiblemente de 10 a 100 bar.

- 30 La polimerización en suspensión puede realizarse en cualquier reactor conocido usado para la polimerización en suspensión. Tales reactores incluyen un reactor de tipo tanque agitado continuo y un reactor de bucle. Alternativamente, la polimerización puede llevarse a cabo en un reactor de bucle. En tales reactores la suspensión se hace circular con una alta velocidad a lo largo de una tubería cerrada usando una bomba de circulación. Los reactores de bucle se conocen de forma general en la técnica y se dan ejemplos, por ejemplo, en los documentos US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 y US-A-5391654.

- 35 En ocasiones es ventajoso realizar la polimerización en suspensión por encima de la temperatura y presión críticas de la mezcla fluida. Tal operación se describe en el documento US-A-5391654. En tal operación la temperatura es típicamente de 85 a 110°C, preferiblemente de 90 a 105°C y la presión es de 40 a 150 bar, preferiblemente de 50 a 100 bar.

- 40 En el caso de un polietileno de ZN multimodal, la suspensión puede extraerse del reactor ya sea de forma continua o intermitente. Una manera preferida de extracción intermitente es el uso de patas de sedimentación donde se deja que la suspensión se concentre antes de extraer un lote de la suspensión concentrada del reactor. El uso de patas de sedimentación se describe, entre otros, en los documentos US-A-3374211, US-A-3242150 y EP-A-1310295. La extracción continua se describe, entre otros, en los documentos EP-A-891990, EP-A-1415999, EP-A-1591459, EP-A-1591460 y WO-A- 2007/025640. La extracción continua se combina ventajosamente con un método de concentración adecuado, como se describe en los documentos EP-A-1310295 y EP-A-1591460.

- 45 Cuando se produce un polietileno de ZN multimodal, si el polímero de etileno de bajo peso molecular se produce en la fase de polimerización en suspensión, entonces se añade hidrógeno al reactor de suspensión de manera que la relación molar de hidrógeno a etileno en la fase de reacción sea de 0,1 a 1,0 mol/kmol, y preferiblemente de 0,2 a 0,7 mol/kmol. Puede introducirse después comonómero en la fase de polimerización en suspensión en una relación molar deseada de comonómero a etileno. Si el polímero de etileno de alto peso molecular se produce en la fase de polimerización en suspensión, entonces se añade hidrógeno al reactor de suspensión de manera que la relación molar de hidrógeno a etileno en la fase de reacción sea como máximo 0,1 mol/kmol, preferiblemente de 0,01 a 0,07 mol/kmol. El comonómero, si estuviera presente, se introduce en la fase de polimerización en suspensión en una relación molar deseada de comonómero a etileno.

- 55 La polimerización puede realizarse también en fase gas. En un reactor en fase gas de lecho fluidizado se polimeriza una olefina en presencia de un catalizador de polimerización en una corriente de gas ascendente. El reactor típicamente contiene un lecho fluidizado que comprende las partículas poliméricas en crecimiento que contienen el catalizador activo localizado por encima de la rejilla de fluidización.

La prepolimerización puede preceder a la(s) etapa(s) de polimerización real(es), como se sabe bien en el campo.

Después, el catalizador de ZN se alimenta a la etapa de prepolimerización y después de dicha etapa la mezcla de reacción obtenida junto con el catalizador se alimenta después a la(s) etapa(s) de polimerización real(es).

5 Cuando se produce un polietileno de ZN multimodal, entonces es preferible, por ejemplo, un sistema en fase gas con un reactor en suspensión, en disolución o de bucle, que es muy conocido como tecnología Borealis, es decir, como un sistema de reactor BORSTAR™ (descrito, por ejemplo, en el documento EP517868).

El proceso monofase o multifase preferido se realiza como un proceso en suspensión o en disolución.

10 Los ejemplos para procesos en disolución, reactores y catalizador se describen, entre otros, en las referencias para proceso/reactor: documentos CA2368646, EP969916, CA2193431, US6111156, y en catalizador/proceso: documentos EP6006303, US6867160, EP1124864, US6723677, WO93/07189, US6878658, EP949280, US5519098 y US2008/0051534. La tecnología SCLAIRTECH™ se ha descrito, por ejemplo, en Handbook of Petrochemicals Production Processes, Robert A. Meyers, 2005 McGraw-Hill Companies, Inc, véase el capítulo 14.10, páginas 14.131-14.138.

#### Homogeneización y granulación

15 El polietileno de ZN procedente de la polimerización normalmente se homogeneiza y típicamente se granula usando un método conocido en la técnica para dar como resultado la composición polimérica. Como se sabe bien, pueden añadirse aditivos convencionales, tales como antioxidantes, al polietileno de ZN. Preferiblemente, se usa una extrusora de doble tornillo. Tales extrusoras se conocen en la técnica y pueden dividirse en extrusoras de doble tornillo co-rotatorias, como se describe en el documento WO-A-98/15591, y extrusoras de doble tornillo contra-rotatorias, como se describe en el documento EP-A-1600276. En la extrusora de doble tornillo co-rotatoria los tornillos giran en la misma dirección, mientras que en la extrusora contra-rotatoria giran en direcciones opuestas. Se da una visión general, por ejemplo, en Rauwendaal: Polymer Extrusion (Hanser, 1986), capítulos 10.3 a 10.5, páginas 460 a 489.

25 Para asegurar una homogeneización suficiente de la composición polimérica durante la extrusión, la entrada de energía específica debe ser de un nivel suficientemente alto, pero no excesivo, ya que de lo contrario podría ocurrir la degradación del polímero y/o los aditivos. El nivel de EEE requerido depende en parte de la configuración y el diseño del tornillo, y está dentro del conocimiento de un experto en la materia. Los niveles adecuados de entrada de energía específica (EEE) son de 100 a 300 kWh/ton, preferiblemente de 130 a 270 kWh/ton.

#### Composición polimérica

30 La composición polimérica de la invención comprende al menos un 50% en peso del polietileno de ZN, preferiblemente de 80 a 100% en peso y, más preferiblemente, de 85 a 100% en peso, basado en el peso total de la composición. La composición polimérica preferida consiste en polietileno de ZN como el único componente polimérico. La expresión significa que la composición polimérica no contiene componentes poliméricos adicionales, sino el polietileno de ZN como el único componente polimérico. Sin embargo, debe entenderse en la presente memoria que la composición polimérica puede comprender otros componentes distintos del polímero, tales como aditivos que pueden añadirse opcionalmente en una mezcla con un polímero portador, es decir, en lo que se denomina mezcla madre.

40 La composición polimérica, de esta manera, puede contener aditivos adicionales tales como aditivos usados convencionalmente en aplicaciones de polímero reticulado. Parte o todos los aditivos opcionales puede añadirse, por ejemplo, al polietileno de ZN antes de la etapa de homogeneización y granulación preferible descrita anteriormente para obtener la composición polimérica. Como una alternativa similar, parte o todos los aditivos opcionales pueden añadirse a la composición polimérica después de la etapa de homogeneización y granulación preferible y, opcionalmente, la composición polimérica se granula adicionalmente antes de su uso en un proceso de preparación de artículos. Asimismo alternativamente, parte o todos los aditivos opcionales pueden añadirse a la composición polimérica en relación con el proceso de preparación de un artículo de la misma. Los aditivos pueden usarse en cantidades convencionales.

50 Si, y preferiblemente, se usa un agente de generación de radicales libres para reticular el artículo formado, entonces, preferiblemente, el agente de reticulación contiene un enlace -O-O- o un enlace -N=N-, más preferiblemente es un peróxido, preferiblemente un peróxido orgánico, tal como (2,5-dimetil-2,5-di(*terc*-butilperoxi)hexin-3,2,5-di(*terc*-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, di(*terc*-butilperoxiisopropil)benzeno, dicumilperóxido, *terc*-butilcumilperóxido, di(*terc*-butil)peróxido, o mezclas de los mismos, preferiblemente 2,5-dimetil-2,5-di(*terc*-butilperoxi)hexin-3 (Trigonox 145-E85, proveedor Akzo Nobel), sin embargo sin limitarse a los mismos.

55 Otros ejemplos no limitativos de aditivo(s) para aplicaciones para polímero reticulado incluyen antioxidante(s), estabilizador(es), tales como estabilizadores frente al calor o la radiación, agente(s) retardantes de la vulcanización prematura, agentes antibloqueo, adyuvante(s) de procesamiento, aceptor(es) de ácido, promotor(es) de la reticulación, carga (s), tales como negro de carbono o colorantes.

Los antioxidantes y estabilizadores adecuados son, por ejemplo, fenoles, fosfatos o fosfonitos con impedimentos

estéricos, antioxidantes que contienen azufre, aceptores del radical alquilo, aminas aromáticas, estabilizadores de amina con impedimentos y las combinaciones que contienen compuestos a partir de dos o más de los grupos mencionado anteriormente.

5 Preferiblemente, la composición polimérica carece de cualquier componente adicional que se añada para proporcionar enlaces dobles carbono-carbono, más preferiblemente carece de cualquier componente que se añada para aumentar la eficacia de reticulación, tales como promotores de la reticulación.

#### Artículo reticulado y la producción del mismo

10 El artículo puede ser cualquiera, por ejemplo cualquier artículo convencional, particularmente una tubería, que puede producirse por ejemplo de acuerdo con los métodos conocidos en la técnica usando la composición polimérica como se ha descrito anteriormente. La reticulación del artículo puede llevarse a cabo durante la etapa de formación de la composición de la composición polimérica antes de la formación del artículo o durante o después de la formación del artículo. La reticulación se efectúa preferiblemente mediante reacción por radicales.

Por consiguiente, la invención proporciona un proceso para producir un artículo reticulado, proceso que comprende las etapas de

- 15 a) formar un artículo usando la composición polimérica como se define anterior y posteriormente, y  
b) reticular el artículo obtenido de la etapa a), preferiblemente mediante reacción con radicales.

La etapa a) del proceso de la invención se realiza, preferiblemente,

- 20 - proporcionando la composición polimérica de la invención como se define anterior y posteriormente,  
- mezclando, preferiblemente mezclando en estado fundido en una extrusora, la composición polimérica opcionalmente junto con componentes adicionales, tales como componentes poliméricos adicionales y/o aditivos, y  
- formando un artículo usando la mezcla obtenida, preferiblemente la mezcla en estado fundido obtenida, de la composición polimérica.

25 Mezcla en estado fundido significa la mezcla por encima del punto de fusión de al menos el(los) componente(s) polimérico(s) principales de la mezcla obtenida y se realiza preferiblemente a una temperatura de 20-25°C por encima del punto de fusión o de reblandecimiento del componente(s) polimérico(s). Preferiblemente, dicha composición polimérica se usa en forma de gránulos o polvo cuando se proporciona a la etapa a). Los aditivos pueden añadirse antes de o en relación con el proceso de fabricación del artículo. Las temperaturas y dispositivos de procesamiento son bien conocidos en la técnica, por ejemplo mezcladoras y extrusoras convencionales, tales como extrusoras de un solo tornillo o de doble tornillo, que son adecuadas para el proceso de la invención.

30 Se prefiere que la mezcla en estado fundido de la composición polimérica obtenida de la etapa a) y reticulada en la etapa b) consista en polietileno de ZN como el único componente polimérico. Sin embargo, debe entenderse en la presente memoria que la mezcla en estado fundido de la composición polimérica puede comprender componentes adicionales tales como aditivos que opcionalmente se han añadido a la composición polimérica como una mezcla con un polímero portador, es decir, en una forma denominada mezcla madre.

35 La etapa de reticulación b) del proceso de la invención se lleva a cabo, preferiblemente, por irradiación o usando un agente de generación de radicales libres, que es preferiblemente un peróxido como se ha definido anteriormente, o una combinación de los mismos.

40 Los procesos y dispositivos de fabricación y reticulación utilizables son conocidos y están bien documentados en la bibliografía.

45 La reticulación de la etapa b) puede llevarse a cabo en relación con la línea de producción del artículo durante la formación del artículo o como una etapa posterior y, opcionalmente, en un equipo diferente después del equipo de formación del artículo, tras lo cual se recupera el artículo reticulado. Alternativamente, la reticulación de la etapa b) puede llevarse a cabo fuera de la línea de producción del artículo, con lo que se recupera el artículo formado en la etapa a) y la etapa de reticulación b) del artículo recuperado se realiza posteriormente, por ejemplo en la localización de uso final.

50 La reticulación por irradiación se lleva a cabo, típicamente, de una manera convencional irradiando el artículo formado con un haz de electrones, rayos gamma y otros sistemas de curado por radiación conocidos, preferiblemente disparando un haz de electrones sobre el artículo formado. La dosis usada puede variar, por ejemplo, en dosis típicas, tales como de 100 a 200 kGy, por ejemplo de 150 a 200 kGy. Las dosis particulares de interés son 160 kGy y 190 kGy.

Más preferiblemente, en la etapa b) el artículo obtenido de la etapa a) se reticula en presencia de un agente de

generación de radicales libres, que es preferiblemente un peróxido, como se ha definido anteriormente. El agente de generación de radicales libres, preferiblemente un peróxido como se ha definido anteriormente, puede estar presente en la composición polimérica, por ejemplo presente en gránulos o polvo de la composición polimérica, antes de que la composición polimérica se introduzca a la etapa a), o el agente de generación de radicales libres puede añadirse a la composición polimérica durante la etapa a), por ejemplo durante la etapa de mezcla que precede a la formación del artículo.

La reticulación usando un agente de generación de radicales libres se realiza típicamente a una temperatura elevada. Típicamente, la temperatura de reticulación es al menos 20°C mayor que la temperatura usada en la etapa de mezcla en estado fundido y puede estimarla un experto en la materia.

La invención proporciona adicionalmente un artículo reticulado que puede obtenerse por el proceso de preparación del artículo como se ha definido anteriormente. La expresión "que puede obtenerse por el proceso" se refiere a la categoría de "producto por proceso", es decir, que el producto tiene una característica técnica que se debe al proceso de preparación.

La invención proporciona además, independientemente, un primer artículo reticulado que comprende una composición polimérica reticulada que comprende un polímero de etileno reticulado, en el que el polímero de etileno puede obtenerse polimerizando etileno opcionalmente junto con uno o más comonómero(s) en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta y en el que el artículo tiene un grado de reticulación expresado como un contenido de gel de al menos un 50% en peso (ASTM D 2765-01, Método A, extracción con decalina), cuando se mide a partir de una muestra de composición polimérica reticulada tomada del artículo reticulado.

La invención proporciona además, independientemente, un segundo artículo reticulado que comprende una composición polimérica reticulada que comprende un polímero de etileno reticulado, en el que el polímero de etileno puede obtenerse polimerizando etileno opcionalmente junto con uno o más comonómero(s) en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta y en el que la composición polimérica tiene un grado de reticulación expresado como un contenido de gel de al menos un 50% en peso (ASTM D 2765-01, Método A, extracción con decalina), cuando se mide a partir de una muestra en forma de disco que consiste en la composición polimérica reticulada. Es evidente que en esta invención el contenido de gel define la propiedad de reticulación de la composición polimérica usada para preparar el artículo y se mide a partir de la muestra de la composición polimérica. Es decir, no se mide a partir de una muestra de la composición polimérica reticulada tomada del artículo reticulado, como en el caso del primer artículo reticulado.

La composición polimérica, preferiblemente el polímero de etileno del primer y segundo artículo reticulado, preferiblemente contiene enlaces dobles carbono-carbono, preferiblemente en una cantidad mayor que 0,2 enlaces dobles carbono-carbono / 1000 átomos de carbono medida por FT IR, preferiblemente al menos 0,3 enlaces dobles carbono-carbono / 1000 átomos de carbono, preferiblemente de al menos 0,4 enlaces dobles carbono-carbono / 1000 átomos de carbono, más preferiblemente al menos 0,5 enlaces dobles carbono-carbono / 1000 átomos de carbono, más preferiblemente, en el que el polímero de etileno contiene al menos 0,19 grupos vinilo / 1000 átomos de carbono, preferiblemente al menos 0,2 grupos vinilo / 1000 átomos de carbono, preferiblemente al menos 0,3 grupos vinilo / 1000 átomos de carbono, preferiblemente al menos 0,4 grupos vinilo / 1000 átomos de carbono, más preferiblemente al menos 0,5 grupos vinilo / 1000 átomos de carbono, cuando se mide por FT IR.

La invención proporciona además, independientemente, un tercer artículo reticulado que comprende una composición polimérica reticulada que comprende un polímero de etileno reticulado, en el que el polímero de etileno puede obtenerse polimerizando etileno opcionalmente junto con uno o más comonómero(s) en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta y en el que la composición polimérica, preferiblemente el polímero de etileno, antes de la reticulación, contiene enlaces dobles carbono-carbono, preferiblemente en una cantidad mayor que 0,2 enlaces dobles carbono-carbono / 1000 átomos de carbono medida por FT IR, preferiblemente de al menos 0,3 enlaces dobles carbono-carbono / 1000 átomos de carbono, preferiblemente de al menos 0,4 enlaces dobles carbono-carbono / 1000 átomos de carbono, más preferiblemente de al menos 0,5 enlaces dobles carbono-carbono / 1000 átomos de carbono, más preferiblemente, en el que el polímero de etileno contiene al menos 0,19 grupos vinilo / 1000 átomos de carbono, preferiblemente al menos 0,2 grupos vinilo / 1000 átomos de carbono, preferiblemente al menos 0,3 grupos vinilo / 1000 átomos de carbono, preferiblemente al menos 0,4 grupos vinilo / 1000 átomos de carbono, más preferiblemente al menos 0,5 grupos vinilo / 1000 átomos de carbono, cuando se mide por FT IR. Además, la composición polimérica del tercer artículo reticulado de la invención tiene preferiblemente un grado de reticulación expresado como un contenido de gel de al menos un 50% en peso (ASTM D 2765-01, Método A, extracción con decalina), cuando se mide a partir de una muestra en forma de disco que consiste en la composición polimérica reticulada.

El artículo reticulado definido por el proceso y el primer, segundo y tercer artículo reticulado de la invención definidos mediante propiedades, comúnmente se denominan en la presente memoria Artículo Reticulado, a menos que se especifique otra cosa, y pueden tener, independientemente, las siguientes propiedades preferidas.

Preferiblemente, el Artículo Reticulado, preferiblemente al menos el tercer artículo reticulado de la invención, comprende una composición polimérica reticulada que comprende un polietileno de ZN reticulado, en el que el

polietileno de ZN, antes de la reticulación,

- contiene al menos 0,2 grupos vinilo por cadena, preferiblemente al menos 0,3, preferiblemente al menos 0,5, más preferiblemente al menos 0,7, más preferiblemente al menos 0,8, aún más preferiblemente al menos 0,9, grupos vinilo/cadena, cuando se determina de acuerdo con la "Cantidad de Insaturación", como se describe en los "Métodos de Determinación".

La Composición Polimérica del Artículo Reticulado, es decir, usada en el artículo, tiene preferiblemente un contenido de gel de al menos 60% en peso, más preferiblemente de al menos 70% en peso, de acuerdo con ASTM D2765-95 Método A (extracción con decalina), cuando se mide a partir de una muestra en forma de disco que consiste en la Composición Polimérica reticulada. En algunas realizaciones del Artículo Reticulado un contenido de gel de al menos un 80% en peso de acuerdo con ASTM D2765-95 Método A (extracción con decalina), cuando se mide a partir de una muestra en forma de disco que consiste en la composición polimérica reticulada es aún más preferido.

Más preferiblemente, el Artículo Reticulado, preferiblemente el tercer artículo reticulado, comprende una composición polimérica que preferiblemente tiene

- un contenido de gel de al menos 60% en peso, preferiblemente de al menos 70% en peso, más preferiblemente de al menos 80% en peso, de acuerdo con ASTM D2765-95 Método A (extracción con decalina), cuando se mide a partir de una muestra en forma de disco que consiste en la composición polimérica que se reticula usando 0,4% en peso de peróxido basado en el peso de la composición polimérica, más preferiblemente tiene
- un contenido de gel de al menos 80% en peso, preferiblemente al menos 85% en peso, de acuerdo con ASTM D2765-95 Método A (extracción con decalina), cuando se mide a partir de una muestra en forma de disco que consiste en la composición polimérica que se reticula usando 0,7% en peso de peróxido basado en el peso de la composición polimérica, aún más preferiblemente tiene
- un contenido de gel de al menos 85% en peso, preferiblemente al menos 90% en peso, de acuerdo con ASTM D2765-95 Método A (extracción con decalina), cuando se mide a partir de una muestra en forma de disco que consiste en la composición polimérica que se reticula usando 1,0% en peso de peróxido basado en el peso de la composición polimérica. La cantidad usada de peróxido se toma del producto tal cual lo vende el proveedor.

El polietileno de ZN del Artículo Reticulado preferido tiene un peso molecular promedio en número (Mn) antes de la reticulación de al menos 7.000, preferiblemente de al menos 10.000 g/mol, preferiblemente de al menos 15.000 g/mol, más preferiblemente de al menos 20.000 g/mol, más preferiblemente de al menos 25.000 g/mol, más preferiblemente de 25.000 a 250.000 g/mol, más preferiblemente de 26.000 a 200.000 g/mol.

La Composición Polimérica usada en el Artículo Reticulado tiene preferiblemente un par de torsión máximo (Par de torsión máx. dNm.) de al menos 5,0 dNm, preferiblemente de al menos 6,0 dNm, más preferiblemente de al menos 6,5 dNm, cuando se mide de acuerdo con el ensayo de Monsanto usando una muestra en forma de disco que consiste en la composición polimérica como se describe en la sección "Contenido de gel y par de torsión" en el apartado "Métodos de determinación". El límite superior no está limitado y es preferiblemente hasta 30 dNm.

La Composición Polimérica reticulada del Artículo Reticulado preferiblemente consiste en polietileno de ZN como el único componente polimérico reticulable, más preferiblemente como el único componente polimérico. Sin embargo, debe entenderse en la presente memoria que la composición polimérica puede comprender componentes adicionales tales como aditivos que se han añadido opcionalmente a la composición polimérica como una mezcla con un polímero portador, es decir, en forma de lo que se denomina mezcla madre.

Más preferiblemente, el artículo reticulado, preferiblemente la composición polimérica reticulada, preferiblemente carece de cualquier componente adicional que se añada para proporcionar enlaces dobles carbono-carbono, más preferiblemente carece de cualquier componente adicional que se añada para aumentar el contenido de gel del artículo reticulado.

Como se ha mostrado anteriormente, el Artículo Reticulado de la invención tiene buenas propiedades mecánicas y estabilidad térmica. Preferiblemente, también los compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles (FOG/VOC) son deseables a un bajo nivel, preferiblemente de menos de 10 para los FOG y preferiblemente de menos de 12 para los VOC. Preferiblemente, también las propiedades de sabor y olor son ventajosas.

Además, de acuerdo con la presente invención, la ausencia preferible de una cola de muy bajo peso molecular en el polietileno de ZN da como resultado una capacidad de reticulación altamente ventajosa. Naturalmente, se entiende que la composición polimérica reticulada, más preferiblemente el polietileno de ZN reticulado, tiene los subintervalos, propiedades y realizaciones preferibles como se ha definido anteriormente.

De acuerdo con una realización preferida, el Artículo Reticulado se reticula por irradiación y es el primer artículo reticulado independiente, preferiblemente el segundo artículo reticulado independiente, más preferiblemente el tercer artículo reticulado independiente, como se ha definido anteriormente incluyendo las realizaciones preferibles de los mismos. En esta realización de irradiación, el polietileno de ZN, antes de la reticulación, tiene preferiblemente un MFR<sub>2</sub> de 0,01 a 5,0 g/10 min, preferiblemente de 0,05 a 2,0 g/10 min, preferiblemente de 0,2 a 1,4 g/10 min. Preferiblemente, el valor de MFR<sub>5</sub> está en el intervalo de 0,1 a 2 g/10 min. El MFR<sub>21</sub> es preferiblemente de menos de 40,0 g/10 min, preferiblemente de menos de 2 a 35 g/10 min, más preferiblemente de menos de 20 g/10 min, especialmente de 5 a 20 g/10 min.

De acuerdo con la realización igualmente preferida el Artículo Reticulado se reticula usando al menos un agente de generación de radicales libres, preferiblemente uno o más peróxido(s) como se ha definido anteriormente, y es el primer artículo reticulado independiente, preferiblemente el segundo artículo reticulado independiente, más preferiblemente el tercer artículo reticulado independiente, como se ha definido anteriormente incluyendo las realizaciones preferibles de los mismos. En esta realización el polietileno de ZN, antes de la reticulación, tiene preferiblemente un MFR<sub>2</sub> de 0,01 a 5,0 g/10 min, preferiblemente de 0,05 a 2,0 g/10 min, preferiblemente de 0,2 a 1,4 g/10 min. Un MFR<sub>21</sub> de menos de 40,0 g/10 min, preferiblemente de 2 a 35,0 g/10 min y más preferiblemente de 3 a 25 g/10 min. La FRR<sub>21/5</sub> es preferiblemente de hasta 50, preferiblemente de 2 a 35, más preferiblemente de 10 a 30.

El Artículo Reticulado con peróxido es el Artículo Reticulado más preferido de la invención.

### Métodos de determinación

A menos que se indique otra cosa, se usaron los siguientes métodos para determinar las propiedades del copolímero de PE como se dan en la descripción o en la parte experimental y las reivindicaciones a continuación.

% P = % en peso.

### Índice de fusión

El índice de fusión (MFR) se determina de acuerdo con ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la viscosidad en estado fundido del polímero. El MFR se determina a 190°C para el PE. La carga bajo la cual se determina el índice de fusión normalmente se indica como subíndice, por ejemplo MFR<sub>2</sub> se mide a 2,16 kg de carga (condición D), MFR<sub>5</sub> se mide a 5 kg de carga (condición T) o MFR<sub>21</sub> se mide a 21,6 kg de carga (condición G).

La cantidad FRR (relación de caudal) es una medida de la pseudoplasticidad, y se refiere a la relación de caudales a diferentes cargas. De esta manera, FRR<sub>21/2</sub> se refiere al valor de MFR<sub>21</sub>/MFR<sub>2</sub>. La FRR está influida por la distribución del peso molecular y la estructura de ramificación del polímero.

### Contenido de comonomero (RMN)

El contenido de comonomero se determinó mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa, <sup>13</sup>C-RMN, después de la asignación básica (por ejemplo "RMN Spectra of Polymers and Polymer Additives", A. J. Brandolini y D. D. Hills, 2000, Marcel Dekker, Inc. Nueva York).

Se ajustaron los parámetros experimentales para asegurar la medición de espectros cuantitativos para esta tarea específica (por ejemplo "200 and More NMR Experiments: A Practical Course", S. Berger y S. Braun, 2004, Wiley-VCH, Weinheim). Se registraron los espectros <sup>13</sup>C-RMN en un espectrómetro Bruker de 400 MHz a 130°C a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno-d<sub>6</sub> (90/10 p/p). Las cantidades se calcularon usando relaciones sencillas corregidas de las señales integrales de los sitios representativos de una manera conocida en la técnica.

### Densidad

La densidad del polímero se midió de acuerdo con ISO 1183 / 1872-2B.

Para el fin de esta invención la densidad de la combinación puede calcularse a partir de las densidades de los componentes de acuerdo con:

$$\rho_b = \sum_i w_i \cdot \rho_i$$

donde  $\rho_b$  es la densidad de la combinación,

$w_i$  es la fracción en peso del componente "i" en la combinación y

$\rho_i$  es la densidad del componente "i".

### Peso molecular

Mz, Pm, Mn, y DPM se miden por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) de acuerdo con el siguiente método:

- 5 El peso molecular promedio ponderal Pm y la distribución del peso molecular (DPM = Pm/Mn en la que Mn es el peso molecular promedio en número y Pm es el peso molecular promedio ponderal; Mz es el peso molecular promedio z) se mide de acuerdo con ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99. Se usó un instrumento Waters GPCV2000, equipado con un detector del índice de refracción y se usó un viscosímetro en línea con columnas de gel TSK 2 x GMHXL-HT y 1x G7000HXL-HT de Tosoh Bioscience y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di *terc*-butil-4-metil-fenol) como disolvente a 140°C y a un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 209,5 µl de disolución de muestra por análisis. El conjunto de columna se calibró usando calibración universal (de acuerdo con ISO 16014-2:2003) con al menos 15 patrones de poliestireno (PS) de DPM estrecha en el intervalo de 1 kg/mol a 12.000 kg/mol. Se usaron las constantes de Mark Houwink como se da en ASTM D 6474-99. Todas las muestras se prepararon disolviendo 0,5 - 4,0 mg de polímero en 4 ml (a 140°C) de TCB estabilizado (el mismo que la fase móvil) y manteniendo durante un máximo de 3 horas a una temperatura máxima de 160°C con agitación moderada continua antes del muestreo en el instrumento de GPC.

#### Cantidad de insaturación

- 15 1. Cuantificación de la cantidad de enlaces dobles carbono-carbono por espectroscopía IR. Se usó espectroscopía infrarroja (IR) cuantitativa para cuantificar la cantidad de enlaces dobles carbono-carbono (C=C). El calibrado se logró por determinación previa del coeficiente de extinción molar de los grupos funcionales C=C en compuestos modelo representativos de bajo peso molecular de estructura conocida.

20 La cantidad de cada uno de estos grupos (N) se determinó como el número de enlaces dobles carbono-carbono por mil átomos de carbono total (C=C/1000C) mediante:

$$N = (A \times 14) / (E \times L \times D)$$

donde A es la absorbancia máxima definida como altura de pico, E el coeficiente de extinción molar del grupo en cuestión ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ ), L el espesor de la película (mm) y D la densidad del material ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

- 25 Para los polietilenos se consideraron tres tipos de grupos funcionales que contienen C=C, cada uno con una absorción característica y cada uno calibrado para un compuesto modelo diferente, dando como resultado coeficientes de extinción individuales:

- vinilo (R-CH=CH<sub>2</sub>) mediante 910  $\text{cm}^{-1}$  basado en 1-deceno [dec-1-eno] dando E = 13,13  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$
- vinilideno (RR'C=CH<sub>2</sub>) mediante 888  $\text{cm}^{-1}$  basado en 2-metil-1-hepteno [2-metilhept-1-eno] dando E = 18,24  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$
- 30 • *trans*-vinileno (R-CH=CH-R') mediante 965  $\text{cm}^{-1}$  basado en *trans*-4-deceno [(E)-dec-4-eno] dando E = 15,14  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$

Para polietilenos se aplicó una corrección lineal de la medida inicial, aproximadamente 980 y 840  $\text{cm}^{-1}$ .

- 35 Para las muestras de polietileno se registraron espectros de infrarrojos en estado sólido usando un espectrómetro FTIR (Perkin Elmer 2000) sobre películas finas (0,5-1,0 mm) moldeadas por compresión a una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y se analizaron en modo absorción con.

#### 2. Cuantificación de coeficientes de extinción molar por espectroscopía IR

- 40 Los coeficientes de extinción molar se determinaron de acuerdo con el procedimiento dado en las normas ASTM D3124-98 y ASTM D6248-98. Los espectros infrarrojos en estado de disolución se registraron usando un espectrómetro de FTIR (Perkin Elmer 2000) equipado con una celda para líquido con longitud de trayectoria de 0,1 mm a una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

El coeficiente de extinción molar (E) se determinó como  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$  mediante:

$$E = A / (C \times L)$$

donde A es la absorbancia máxima definida como altura de pico, C la concentración ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) y L el espesor de la celda (mm).

- 45 Se usaron al menos tres soluciones de 0,18  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  en disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>) y el valor medio del coeficiente de extinción molar usado.

#### 3. La cantidad de grupos vinilo/cadena

La longitud de cadena (LC), definida como unidades etileno por cadena, se calcula usando el Mn medido como se define en el apartado de Peso molecular.

Longitud de cadena = Mn/ 28.

El contenido de vinilo C=C/1000C (VIN) se mide usando FT-IR como se describe en los apartados (1.) y (2.). La cantidad de grupos vinilo/cadena se calcula:

$(LC-2-VIN)/1000 = \text{grupos vinilo por cadena.}$

#### 5 Análisis de compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles, FOG y VOC

El análisis de VOC (Compuestos Orgánicos Volátiles)/FOG (Humos producidos a una temperatura dada) estaba basado en VDA 278 con las siguientes modificaciones:

10 VDA 278 requiere la desorción directa (usando flujo de calor y flujo de gas inerte) para el análisis de VOC/FOG. Los compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles se extraen de la muestra en una corriente de gas inerte y después se vuelven a concentrar sobre una trampa secundaria antes de la inyección en un GC(MS). Se usaron un sistema CIS conectado a un GC 6890 de (proveedor Agilent) y un desorbido térmico automatizado, Gerstel TDSA (proveedor Gerstel). Gas portador: Helio 5,0, Columna: 50 m x 0,32 mm, Fenil-Metil-Siloxano al 5% de 0,52  $\mu\text{m}$ , HP Ultra 2.

15 1) El análisis de VOC se realiza con el ajuste de dispositivo 1 indicado en la norma usando los siguientes parámetros principales: la muestra se desorbe a 90 grados durante 30 minutos para extraer los compuestos orgánicos volátiles que varían hasta n-C20. Esto va seguido de un análisis semi-cuantitativo de cada compuesto como  $\mu\text{g}$  de equivalentes de tolueno por gramo de muestra

20 Modo de Flujo: no fraccionado. Temperatura Final: 90°C; Tiempo final: 30 min; velocidad: 60 K/min Trampa de enfriamiento: modo flujo fraccionado: 1:30. Intervalo de Temperatura: -150°C - + 280°C; velocidad: 12 K/s; Tiempo final: 5 min.

Ajustes GC: 40°C, 2 min, isoterma 3 K/min hasta 92°C; 5 K/min hasta 160°C; 10 K/min hasta 280°C, isoterma 10 minutos, flujo: 1,3 ml/min.

25 2) El análisis de FOG se realiza con el ajuste de dispositivo 1 indicado en la norma usando los siguientes parámetros principales: la misma muestra se desorbe adicionalmente a 120 grados durante 60 minutos para extraer los compuestos orgánicos semi-volátiles que varían de n-C16 a n-C32. Esto va seguido de un análisis semi-cuantitativo de cada compuesto como  $\mu\text{g}$  de equivalentes de n-hexadecano por gramo de muestra.

Modo de Flujo: no fraccionado. Velocidad: 60 K/min; Temperatura final: 120°C; Tiempo final: 60 min Trampa de enfriamiento: modo flujo fraccionado: 1:30. Intervalo de Temperatura: -150°C - +280°C; velocidad: 12 K/s.

30 Ajustes GC: 50°C, 2 min, isoterma 25 K/min hasta 160°C; 10 K/min hasta 280°C, isoterma 30 minutos, flujo: 1,3 ml/min.

La cuantificación se realizó con un instrumento GC-MS 5973 (proveedor Agilent)

La unidad: VOC: en  $\mu\text{g}$  de equivalentes de tolueno/g, FOG: en  $\mu\text{g}$  de equivalentes de hexadecano/g.

#### Contenido de gel y Par de torsión

35 El contenido de gel y el par de torsión son dos mediciones independientes con resultados independientes y pueden realizarse por separado. Por conveniencia, en esta solicitud ambas mediciones se realizaron durante el mismo ensayo.

40 El contenido de gel se mide de acuerdo con ASTM D 2765-01, Método A usando extracción con decalina. En la descripción y las reivindicaciones la definición del contenido de gel y los datos de la composición polimérica se dan midiendo el contenido de gel a partir de una muestra en forma de disco de la composición polimérica reticulada como se describe a continuación o a partir de una muestra de una composición polimérica reticulada tomada de un artículo reticulado, como se indica específicamente en el contexto. En el caso de un artículo reticulado por irradiación, el contenido de gel de la composición polimérica se define en la presente memoria midiéndolo a partir de dicha muestra en forma de disco o a partir de una muestra de tubería preparada y reticulando por irradiación como se describe a continuación. La muestra usada en la definición de contenido de gel se indica específicamente en el contexto.

45 1. Contenido de gel y medición del par de torsión de una muestra en forma de disco

A menos que se indique de otra manera, las muestras en forma de disco de la composición polimérica se reticularon usando un 0,4% en peso de peróxido, preferiblemente de 2,5-dimetil-2,5-di(*terc*-butilperoxi)hexin-3.

50 Procedimiento de la presente memoria para añadir el peróxido: la composición polimérica, si está en forma de gránulos, se molió hasta un polvo y se tamizó antes de su uso. Solo se incluyeron partículas menores que 2,0 mm

de diámetro. El polvo se pone en un frasco de vidrio y se agita y a cada muestra, a menos que se indique otra cosa, se le añadió gota a gota un 0,4% en peso de 2,5-dimetil-2,5-di(*terc*-butilperoxi)hexin-3 (Trigonox 145 E85, disolución de peróxido en aceite al 85% en peso, suministrada por Akzo Nobel). El peso de muestra total era de 100 g.

5 El empapado se realizó por rotación de las muestras durante 20 h en un horno de rotación de Heraeus Instruments a temperatura ambiente.

Preparación de los discos: después del empapado, el polímero en polvo se moldeó por compresión en discos circulares (Ca: 3 mm de espesor. Diámetro: 40 mm), en una máquina de moldeo por compresión Specac. Esto se realizó a una temperatura de 122°C, a una presión de 5 kPa durante 2 minutos, seguido de enfriamiento durante 2 minutos a la misma presión.

10 El ensayo de reticulación y, al mismo tiempo, el del par de torsión, T, se realizó en un reómetro Monsanto (MDR 2000 E), un instrumento que mide el par de torsión (Nm o dNm) frente al tiempo mediante movimientos oscilatorios (0,5 grados con una frecuencia de movimiento de 50 veces por minuto en atmósfera de aire) y, por lo tanto, es posible estudiar en qué momento comienza la reticulación y en qué grado se consigue. Las mediciones se realizaron durante 5 minutos a 200°C, sobre dos muestras en forma de disco a partir de cada material.

15 Los resultados del par de torsión se obtuvieron y determinaron a partir del ensayo con reómetro Monsanto anterior de 5 min. El parámetro T90 (min) es el tiempo que tarda en alcanzar un 90% del valor final del par de torsión (Par de torsión máx, dNm) conseguido después del tiempo de medición completo, en este caso 5 min.

20 El contenido de gel (Grado de reticulación, XL, %) se determinó a partir de las muestras en forma de disco del material obtenido a partir del ensayo en reómetro de 5 minutos. La determinación del contenido de gel se realizó de acuerdo con ASTM D 2765-01, Método A usando extracción con decalina

2. Irradiación de una muestra de tubería reticulada para la determinación del contenido de gel

25 Se usaron gránulos de la composición polimérica para preparar la muestra de tubería. Si la composición polimérica estaba en forma de polvo, entonces se formó la composición y se granuló en una máquina Buss de 100 mm. La extrusión de la tubería se realizó en una extrusora Battenfeld usando un tornillo de PE convencional con una velocidad lineal de aproximadamente 1 m/min en una tubería de 32 mm de diámetro con espesor de pared de 3 mm. La temperatura de fusión estaba en el intervalo de 200 a 230°C. La irradiación de tuberías se realizó mediante un haz de electrones a temperatura ambiente en aire usando una dosis de 160 kGy o 190 kGy, como se indica en el contexto. Un Gy corresponde a una absorción de energía de de 1 julio/kg. La muestra de tubería se usó en el método A de la medición del contenido de gel de acuerdo con ASTM D 2765-01.

### 30 **Parte experimental**

Ejemplo 1 Inventivo: LLDPE 1: copolímero de polietileno de Ziegler-Natta disponible en el mercado, Comonomero SCLAIR® FP026-F: 1-octeno, densidad de 926 kg/m<sup>3</sup>, MFR<sub>2</sub> de 0,8 g/10 min, proveedor Nova Chemicals.

Ejemplo 2 Inventivo: LLDPE 2: copolímero de polietileno de Ziegler-Natta disponible en el mercado, Comonomero SCLAIR® FP120-A: 1-octeno, densidad de 920 kg/m<sup>3</sup>, MFR<sub>2</sub> de 1,0 g/10 min, proveedor Nova Chemicals.

35 Puede usarse el análisis del contenido de ceniza y se usó en la presente memoria para verificar que las calidades SCLAIR de los Ej. 1 Inv. y Ej. 2 Inv. se produjeron usando un sistema catalítico basado en ZN.

Ejemplo 3 Inventivo: Preparación de LLDPE bimodal usando un catalizador de Ziegler-Natta

Preparación del catalizador:

40 Preparación del complejo: se añadieron 87 kg de tolueno al reactor. Después, se añadieron también 45,5 kg de Bomag A en heptano al reactor. Después se introdujeron 161 kg de 2-etil-1-hexanol al 99,8% en el reactor a un caudal de 24-40 kg/h. La relación molar entre BOMAG-A y 2-etil-1-hexanol era 1:1,83.

45 Preparación del componente catalítico sólido: se cargaron 275 kg de sílice (ES747JR de Crossfield, que tenía un tamaño promedio de partícula de 20 µm) activada a 600°C en nitrógeno en un reactor de preparación de catalizador. Después, se añadieron 411 kg de EADC al 20% (2,0 mmol/g sílice) diluido en 555 litros de pentano al reactor a temperatura ambiente durante una hora. La temperatura después se aumentó a 35°C mientras se agitaba la sílice tratada durante una hora. La sílice se secó a 50°C durante 8,5 horas. Después se añadieron 655 kg del complejo preparado como se ha descrito anteriormente (2 mmol Mg/g sílice) a 23°C durante diez minutos. Se añadieron 86 kg de pentano al reactor a 22°C durante diez minutos. La suspensión se agitó durante 8 horas a 50°C. Finalmente, se añadieron 52 kg de TiCl<sub>4</sub> durante 0,5 horas a 45°C. La suspensión se agitó a 40°C durante cinco horas. El catalizador se secó después purgándolo con nitrógeno.

50 Proceso de polimerización:

El LLDPE de ZN usado en los ejemplos se produjo en una reacción multifase en planta piloto que comprende una

fase de prepolimerización en suspensión en un reactor de bucle de 50 dm<sup>3</sup> a 80°C a una presión de 65 bar usando el catalizador de polimerización preparado de acuerdo con el Ejemplo 1a y un cocatalizador de trietilaluminio. La relación molar de aluminio del cocatalizador al titanio del catalizador era 20. Se alimentó etileno a una relación de (200 g de C<sub>2</sub>)/(1 g/catalizador). Se usó propano como el diluyente y se alimentó hidrógeno en una cantidad suficiente para ajustar el MFR<sub>2</sub> del prepolímero a aproximadamente 10 g/10 min. La suspensión obtenida se transfirió a un reactor de bucle de 500 dm<sup>3</sup>, que funcionaba a una temperatura de 85°C y 60 bar de presión, se introdujo continuamente diluyente de propano, etileno, hidrógeno y comonómero de 1-buteno a caudales tales que el contenido de etileno en la mezcla de reacción era del 6,4% en moles, la relación molar de hidrógeno a etileno era de 150 mol/kmol y la relación molar de 1-buteno a etileno era de 730 mol/kmol. La alimentación continua de catalizador prepolimerizado se ajustó en cantidades tales que el polímero de etileno se produjo a un caudal de 28 kg/h. El polímero tenía un MFR<sub>2</sub> de 100 g/10 min y una densidad de 946 kg/m<sup>3</sup>.

El polímero se extrajo del reactor de bucle usando patas de sedimentación, y la suspensión de polímero se introdujo en un tanque de expansión que funcionaba a una presión de 3 bar y una temperatura de 20°C.

Desde el tanque de expansión el polímero se introdujo en un reactor de lecho fluidizado en fase gas, que funcionaba a una temperatura de 80°C y una presión de 20 bar. Al reactor en fase gas se introdujeron etileno, hidrógeno y 1-buteno adicional, así como corrientes de nitrógeno para mantener abiertas las conexiones y las tuberías. En consecuencia, la concentración de etileno en el gas del reactor era del 20% en moles, la relación molar de hidrógeno a etileno era de 4 mol/kmol y la relación molar de 1-buteno a etileno era de 580 mol/kmol. El polímero se extrajo del reactor a un caudal de 67 kg/h. Después de recoger el polímero, este se mezcló con aditivos convencionales (estabilizador y adyuvante de procesamiento del polímero) y se extruyó en gránulos en una extrusora de doble tornillo contra-rotatorio JSW CIM90P. El LLDPE de ZN resultante multimodal tenía un MFR<sub>2</sub> de 0,4 g/10 min y una densidad de 923 kg/m<sup>3</sup>. La proporción entre el polímero producido en el reactor de bucle y el polímero producido en el reactor en fase gas era de 45/55.

Ejemplo 4 Inventivo: FG5190: copolímero de polietileno de Ziegler-Natta disponible en el mercado, densidad 919 kg/m<sup>3</sup>, MFR<sub>2</sub> 1,2 g/10 min, suministrado por Borealis.

Puede usarse el análisis del contenido de ceniza y se usó en la presente memoria para verificar que la calidad FG del Ej. 4 Inv. se produjo usando un sistema catalítico basado en ZN.

Ejemplo 5 Inventivo: Preparación de HDPE unimodal usando un catalizador de Ziegler-Natta

El copolímero Ziegler-Natta unimodal de etileno con hexeno se produjo en un reactor de suspensión de bucle que tenía un volumen de 500 dm<sup>3</sup>. En el reactor se introdujeron continuamente isobutano como diluyente, catalizador de Ziegler Natta de acuerdo con el Ejemplo 3 del documento EP0688794, etileno, 1-hexeno e hidrógeno, y la polimerización en el reactor de bucle se hizo funcionar a 96°C y a una presión global de 60 bar. Las condiciones y alimentaciones al reactor fueron: concentración de etileno 7,5% en moles, 0,146 kg de H<sub>2</sub> / ton de etileno, 40 kg de 1-hexeno/ton de etileno, 40 ppm de TEAL y 10 ppm de agente antiestático.

35 Propiedades del polímero en el reactor:

Densidad (en kg/m <sup>3</sup> )	945,0
MFI (190/2,16) en g/10 min	0,70
MFI (190/21,6) en g/10 min	17,3
Punto de fusión (en °C)	131,2
Contenido de comonómero (en % en peso)	0,5
Mn (en kDa)	33
Pm (en kDa)	113
Pm/Mn (en kDa)	3,5

El polímero del reactor obtenido se mezcló con 3000 ppm de Irganox B215 y 4000 ppm de estearato de Ca y después se extruyó a gránulos en un extrusora de doble tornillo contra-rotatoria CIM90P (fabricada por Japan Steel Works) con una EEE de 240 kwh/ton.

40 Las propiedades finales se toman de los gránulos del polímero: Densidad de 947,0 kg/m<sup>3</sup> y MFR<sub>2</sub> de 0,6 g/min.

Ejemplo 6 Inventivo: SCLAIR® 14G: Densidad 936 kg/m<sup>3</sup>, C<sub>2</sub>/C<sub>4</sub>, MFR<sub>2</sub> 0,72 g/10 min, proveedor Nova Chemicals.

Ejemplo 7 Inventivo (no de acuerdo con la invención): SCLAIR® 19A: Densidad 962 kg/m<sup>3</sup>, C2, MFR<sub>2</sub> 0,72 g/10 min proveedor Nova Chemicals.

Puede usarse el análisis del contenido de ceniza y se usó en la presente memoria para verificar que las calidades SCLAIR del Ej. 6 Inv. y el Ej. 7 Inv. se produjeron usando un sistema catalítico basado en ZN.

- 5 Ejemplo 1 Comparativo: HE2591 de calidad Cr disponible en el mercado, proveedor Borealis, propiedades dadas en la tabla 1 (una calidad comercial existente para los productos reticulados como referencia).

10 Los ejemplos inventivos muestran, sorprendentemente, una buena eficacia de reticulación con diferentes cantidades de peróxido que son comparables con la eficacia de reticulación de la calidad Cr de "referencia" del ejemplo 1 comparativo usado en la técnica anterior para aplicaciones de reticulación. Además, los ejemplos inventivos muestran propiedades mecánicas muy buenas expresadas como par de torsión. Asimismo, el contenido de volátiles y semi-volátiles expresado como VOC y FOG son preferiblemente bajos. Las propiedades beneficiosas se demuestran en las siguientes tablas.

Tabla 1: Capacidad de reticulación y resultados de VOC y FOG de LLDPE de ZN insaturado

Ejemplo	Densidad kg/m <sup>3</sup>	MFR <sub>2</sub> (en g/10 min)	MFR <sub>2,1</sub> (en g/10 min)	Mn	Pm	DPM	Insaturación		VOC**	FOG***	Contenido de gel (en % en peso)		
							Dobles enlaces carbono-carbono / 1000 átomos de carbono*	Grupos vinilo/cadena			0,4% peróxido	0,7% peróxido	1% peróxido
Ej. 1 Inv.	926	0,8	22	28000	108000	3,8	0,66	1,1	8	10	82,2	92	94
Ej. 2 Inv.	920	1	25	27000	108000	4,1	0,74	1,1	8	10	75,7	87,7	92,1
Ej. 3 Inv.	923	0,4	40	14	152	10,6	0,40	0,2				58,6	66,7
Ej. 4 Inv.	919	1,2		29500	133000	4,5	0,21	0,3			60,6		

\*Cantidad total de grupos Vinilo, Trans-vinileno y Vinilideno / 1000 átomos de carbono

\*\*FOG = Humos producidos a una temperatura dada, en µg de equivalentes de tolueno /ppm

\*\*\*VOC = compuestos orgánicos volátiles, en µg de equivalentes de hexadecano/ppm

Tabla 2: Capacidad de reticulación y resultados de par de torsión de LLDPE de ZN insaturado

Ejemplo	Densidad kg/m <sup>3</sup>	MFR <sub>2</sub> (en g/10 min)	MFR <sub>2,1</sub> (en g/10 min)	Mn	Pm	DPM	Insaturación		0,4% peróxido	Par de torsión (en dNm)	T90 (en min)
							Dobles enlaces carbono-carbono / 1000 átomos de carbono*	Grupos vinilo / cadena			
Ej. 1 Inv.	926	0,8	22	28000	108000	3,8	0,66	1,1	82,2	11,7	2,8
Ej. 2 Inv.	920	1	25	27000	108000	4,1	0,74	1,1	75,7	9,4	3,1
Ej. 4 Inv.	919	1,2		29500	133000	4,5	0,21	0,3	60,6	6,8	6,8

Tabla 3: Cálculo de insaturación

La cantidad y tipo de enlaces dobles en el polímero / Nº de ejemplo	Grupos <i>trans</i> -vinileno / 1000 átomos de carbono	Grupos vinilo / 1000 átomos de carbono	Grupos vinilideno / 1000 átomos de carbono	Dobles enlaces carbono-carbono / 1000 átomos de carbono *	Longitud de cadena [unidades etileno] base	Nº carbonos / cadena	Grupos vinilo / cadena (SEC)
Ej. 1 Inv.	0,02	0,56	0,08	0,66	1000	2000	1,1
Ej. 2 Inv.	0,07	0,55	0,12	0,74	964	1929	1,1
Ej. 3 Inv.	0,07	0,23	0,10	0,40	500	1000	0,2
Ej. 4 Inv.	0,04	0,13	0,04	0,21			0,3
Ej. 5 Inv. **	0,10	0,22	0,03	0,35	1575	3150	0,7
Ej. 6 Inv.	0,19	0,88	0,08	1,15	321	643	0,6
Ej. 7 Inv. *	0,04	0,82	0,06	0,92	286	571	0,5

\* Cantidad total de grupos Vinilo, Trans-vinileno y Vinilideno / 1000 átomos de carbono

\*\* No de acuerdo con la invención

Tabla 4: Resultados de capacidad de reticulación y par de torsión de MDPE/HDPE de ZN insaturado

Ejemplo	Densidad kg/m <sup>3</sup>	MFR <sub>2</sub> (en g/10 min)	MFR <sub>21</sub> (en g/10 min)	Mn	Pm	DPM	Insaturación		Contenido de gel (en % en peso) 0,4% peróxido	Par de torsión máx (en dNm)	T90 (en min)
							Dobles enlaces carbono-carbono / 1000 átomos de carbono*	Grupos vinilo / cadena			
Ej. 5 Inv.**	947	0,6		44100	131000	3,0	0,35	0,7	70,4 (p.f.)	9	3,1
Ej. 6 Inv.	936	0,72		9000	138000	15	1,15	0,6	54,0	5,4	3,3
Ej. 7 Inv.**	962	0,72		8000	122000	16	0,92	0,5	52,6	5,1	3,3
Ej. 1 Comp.	944	0,1	10	24000	184000	7,5	0,75	1,2	85,00		

\*Cantidad total de grupos Vinilo, Trans-vinileno y Vinilideno / 1000 átomos de carbono

\*\* No de acuerdo con la invención

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de un artículo reticulado que comprende:

(I) polimerizar etileno opcionalmente junto con uno o más comonómero(s) en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta para formar un polímero de etileno que contiene enlaces dobles carbono-carbono y teniendo dicho polímero de etileno:

(A) una capacidad de reticulación, expresada como un contenido de gel, de al menos un 50% en peso cuando se mide a partir de una muestra en forma de disco del polímero de etileno reticulado (ASTM D 2765-01, Método A, extracción con decalina); y/o

(B) enlaces dobles carbono-carbono en una cantidad mayor que 0,2 enlaces dobles carbono-carbono / 1000 átomos de carbono, medidos por FT IR; y

en el que el polímero de etileno es un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno con uno o más comonómeros seleccionados de:

- elastómeros (POE), plastómeros (POP) o copolímeros de etileno de muy baja densidad (VLDPE) que cubren el intervalo de densidad de 855 a 909 kg/m<sup>3</sup>, (ISO1183)

- copolímeros de etileno de baja densidad lineal (LLDPE) que tienen una densidad de 910 a 930 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente de 910 a 929 kg/m<sup>3</sup>, más preferiblemente de 915 a 929 kg/m<sup>3</sup>, o

- copolímeros de etileno de densidad media (MDPE) que tienen una densidad de 931 a 945 kg/m<sup>3</sup>;

(II) preparar una composición polimérica que comprende al menos un 50% en peso de dicho polímero de etileno;

(III) formar un artículo que consiste en dicha composición polimérica de la etapa (II);

(IV) reticular el artículo obtenido de la etapa (III).

2. Un proceso para la preparación de un artículo reticulado según la reivindicación 1, en el que el polímero de etileno contiene enlaces dobles carbono-carbono en una cantidad mayor que 0,2 enlaces dobles carbono-carbono / 1000 átomos de carbono, medido por FT IR,

y en el que la composición polimérica tiene una capacidad de reticulación, expresada como un contenido de gel, de al menos un 50% en peso, cuando se mide a partir de una muestra en forma de disco de la composición polimérica reticulada (ASTM D 2765-01, Método A, extracción con decalina).

3. Un proceso según la reivindicación 1 ó 2, en el que el polímero de etileno,

i) contiene dichos enlaces dobles carbono-carbono en una cantidad de al menos 0,3 enlaces dobles carbono-carbono / 1000 átomos de carbono, preferiblemente de al menos 0,4 enlaces dobles carbono-carbono / 1000 átomos de carbono, más preferiblemente de al menos 0,5 enlaces dobles carbono-carbono / 1000 átomos de carbono, más preferiblemente, en el que el polímero de etileno contiene al menos 0,19 grupos vinilo / 1000 átomos de carbono, preferiblemente al menos 0,2 grupos vinilo / 1000 átomos de carbono, preferiblemente al menos 0,3 grupos vinilo / 1000 átomos de carbono, preferiblemente al menos 0,4 grupos vinilo / 1000 átomos de carbono, más preferiblemente al menos 0,5 grupos vinilo / 1000 átomos de carbono, medido por FT IR; o

ii) el polímero de etileno contiene al menos 0,2 grupos vinilo por cadena, preferiblemente al menos 0,3, preferiblemente al menos 0,5, más preferiblemente al menos 0,7, más preferiblemente al menos 0,8, aún más preferiblemente al menos 0,9 grupos vinilo/cadena, cuando se determina de acuerdo con la sección "Cantidad de Insaturación" como se describe en el apartado "Métodos de Determinación",

más preferiblemente el polímero de etileno tiene la característica (i) y la característica (ii) como se han definido anteriormente.

4. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero de etileno es un copolímero de etileno con uno o más comonómeros, es preferiblemente un copolímero de etileno con uno o más comonómeros de olefina, preferiblemente con una o más alfa-olefinas, lo más preferiblemente con una o más alfa-olefinas que tienen de 3 a 20, preferiblemente de 4 a 12, más preferiblemente de 4 a 8, átomos de carbono.

5. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero de etileno tiene al menos una, preferiblemente dos o más, en cualquier combinación, más preferiblemente todas, las siguientes propiedades:

(i) es unimodal o multimodal con respecto a la distribución del peso molecular (DPM), preferiblemente el polímero de etileno tiene una DPM (Mn/Pm) de al menos 2,5, preferiblemente de al menos 2,9, preferiblemente de 3 a 20, más preferiblemente de 3,3 a 15, aún más preferiblemente de 3,5 a 10,

- (ii) tiene un MFR<sub>2</sub> de 0,01 a 0,01 a 200,0 g/10 min, preferiblemente de 0,05 a 150,0 g/10 min, preferiblemente de 0,1 a 20,0 g/10 min,
- (iii) tiene un MFR<sub>21</sub> de menos de 50,0 g/10 min, preferiblemente de menos de 2 a 40 g/10 min,
- 5 (iv) tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de al menos 7.000, preferiblemente de al menos 10.000 g/mol, preferiblemente de al menos 15.000 g/mol, más preferiblemente de al menos 20.000 g/mol, más preferiblemente de al menos 25.000 g/mol, más preferiblemente de 25.000 a 250.000 g/mol, o
- (v) tiene un peso molecular promedio ponderal (Pm) de al menos 35.000 g/mol, preferiblemente de 75.000 g/mol a 800.000 g/mol, preferiblemente de 85.000 g/mol a 500.000 g/mol, más preferiblemente de 90.000 g/mol a 300.000 g/mol.
- 10 6. El proceso según la reivindicación 1 a 5, en el que el artículo se reticula por irradiación o usando un agente de generación de radicales libres, que es preferiblemente un peróxido, o una combinación de los mismos.
7. Un proceso según la reivindicación 1, en el que la composición polimérica tiene un contenido de gel de al menos 60% en peso, más preferiblemente de al menos 70% en peso, más preferiblemente de al menos 80% en peso, de acuerdo con ASTM D2765-95 Método A (extracción con decalina), cuando se mide a partir de una muestra en forma de disco que consiste en la composición polimérica reticulada.
- 15 8. Un proceso según la reivindicación 1, en el que la composición polimérica tiene
- un contenido de gel de al menos 80% en peso, preferiblemente de al menos 85% en peso, de acuerdo con ASTM D2765- 95 Método A (extracción con decalina), cuando se mide a partir de una muestra en forma de disco que consiste en el polímero de etileno que se reticula usando un 0,7% en peso de peróxido, basado en el peso del polímero de etileno, aún más preferiblemente tiene
  - un contenido de gel de al menos 85% en peso, preferiblemente de al menos 90% en peso, de acuerdo con ASTM D2765- 95 Método A (extracción con decalina), cuando se mide a partir de una muestra en forma de disco que consiste en el polímero de etileno que se reticula usando un 1,0% en peso peróxido, basado en el peso del polímero de etileno.
- 20 9. Un proceso según la reivindicación 1, en el que la composición polimérica tiene al menos una, preferiblemente dos o más, en cualquier combinación, más preferiblemente todas, de las siguientes propiedades:
- (i) se reticula por irradiación y el polímero de etileno tiene, antes de la reticulación, un MFR<sub>2</sub> de 0,01 a 5,0 g/10 min, preferiblemente de 0,05 a 2,0 g/10 min, preferiblemente de 0,2 a 1,4 g/10 min y preferiblemente un MFR<sub>21</sub> de menos de 40,0 g/10 min, preferiblemente de menos de 2 a 35 g/10 min, más preferiblemente menos de 20 g/10 min, especialmente de 5 a 20 g/10 min, o se reticula usando un agente de generación de radicales libres, preferiblemente peróxido, y el polímero de etileno tiene, antes de la reticulación, un MFR<sub>2</sub> de 0,01 a 5,0 g/10 min, preferiblemente de 0,05 a 2,0 g/10 min, preferiblemente de 0,2 a 1,4 g/10 min, y preferiblemente un MFR<sub>21</sub> de menos de 40,0 g/10 min, preferiblemente de 2 a 35,0 g/10 min y más preferiblemente de 3 a 25 g/10 min,
- 30 (ii) una cantidad de compuestos orgánicos volátiles (VOC) de menos de 15, preferiblemente de menos de 12 y humos producidos a una temperatura dada (FOG) de menos de 15, preferiblemente de menos de 10 cuando se mide como se ha definido anteriormente en el apartado "Métodos de determinación", o
- 35 (iii) tiene un par de torsión máximo (Par de torsión máx, dNm,) de al menos 5,0 dNm, preferiblemente de al menos 6,0 dNm, más preferiblemente de al menos 6,5 dNm, cuando se mide de acuerdo con el ensayo de Monsanto usando una muestra en forma de disco que consiste en el polímero de etileno como se describe en la sección "Contenido de gel y par de torsión" en el apartado "Métodos de determinación".
- 40 10. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el artículo reticulado es una tubería.