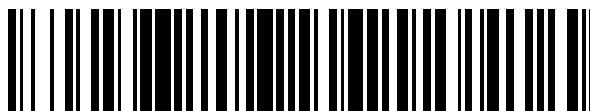


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 556**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2016** E 16382091 (3)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018** EP 3214124

54 Título: **Una composición de un copolímero de etileno/alfa-olefina, y artículos que comprenden la misma**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.11.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WANG, JIAN;  
KAPUR, MRIDULA;  
DEMIRORS, MEHMET;  
GINGER, DOUGLAS S.;  
FONTAINE, PHILIP P.;  
BASTERO, AMAIA y  
LÓPEZ, DAVID**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 691 556 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

Una composición de un copolímero de etileno/alfa-olefina, y artículos que comprenden la misma

### Campo técnico

5 La descripción se refiere a composiciones de un copolímero de etileno/alfa-olefina y artículos que comprenden las mismas.

### Antecedentes

10 Pueden ocurrir consecuencias potencialmente desastrosas cuando las tuberías utilizadas para la distribución de agua o gas experimentan un fallo del material. Estas tuberías están generalmente sometidas a estándares de producto y los requisitos de rendimiento establecidos en las normas tales como, por ejemplo, DIN (German Industrial Norm o "Deutsche Industrie Norm") o normas definidas por ISO (International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland). Las tuberías hechas de polietileno también pueden necesitar cumplir con las denominadas clasificaciones PE80 o PE100 (PE significa polietileno), que incluyen la capacidad de soportar una resistencia hidrostática mínima de 8 MPa (PE80) o 10 MPa (PE100) a 20°C durante 50 años.

15 El uso de resinas de polietileno en aplicaciones de tuberías tiene sus desventajas. Las resinas de polietileno pueden tener una resistencia hidrostática a largo plazo (LTHS) relativamente baja a altas temperaturas, lo que puede hacer que estos materiales sean inadecuados para su uso en tuberías que pueden estar expuestas a temperaturas más altas, tal como, sistemas de tuberías domésticos o industriales. Otros materiales utilizados a menudo en sistemas de tuberías domésticos incluyen polibutileno, polipropileno, y polietileno reticulado ("PEX"). El polibutileno puede ser un material muy costoso, mientras que el polipropileno puede tener menos resistencia hidrostática a temperaturas más altas. El PEX tiene también sus desventajas. La reticulación puede generar costes significativamente más altos que en la extrusión de tuberías termoplásticas sin reticulación, y la reticulación puede ser difícil de controlar para alcanzar los niveles de reticulación adecuados. Finalmente, las tuberías de PEX no se pueden soldar juntas para formar un sistema de tuberías. Los sistemas industriales de tuberías utilizan principalmente polietileno y polipropileno; sin embargo, cuando los sistemas de tuberías se exponen a temperaturas más altas y/o presiones más altas, los sistemas de tuberías se pueden degradar y explotar o agrietarse debido a una menor resistencia hidrostática. Los materiales adicionales que se pueden utilizar en sistemas de tuberías domésticos e industriales pueden incluir polietilenos de resistencia a temperatura elevada ("PE-RT"), que son una clase de materiales de polietileno para aplicaciones de alta temperatura y alta presión. Estos materiales de polietileno se clasifican como PE-RT tipo 0, PE-RT tipo I o PE-RT tipo II en base a su temperatura y resistencia a la presión. Cuanto mayor será el número del tipo mejor será la temperatura y la resistencia a la presión. Por lo tanto, en algunas aplicaciones, donde se requieren clasificaciones de presión más altas, las resinas PE-RT no funcionan debido a una menor resistencia hidrostática a temperaturas más bajas.

35 Además de la resistencia hidrostática, la resistencia al crecimiento lento de las grietas es también una propiedad importante para las aplicaciones de tuberías ya que las microgrietas desarrolladas lentamente pueden también causar fallos de las tuberías. La resistencia al crecimiento lento de la grieta se puede medir mediante el ensayo Pennsylvania Notch, o PENT en forma abreviada. En general, se desea un mínimo de 500 horas de PENT para la mayoría de las aplicaciones de tuberías.

40 Otro aspecto importante del uso de polietileno en aplicaciones de tuberías es la procesabilidad del material. En general, los materiales de polietileno con un bajo peso molecular (alto índice de fusión) y una baja viscosidad de fusión son más fáciles de procesar, especialmente, para tuberías domésticas e industriales de pequeño diámetro, donde se prefiere una velocidad de línea alta para aumentar la velocidad de producción. Sin embargo, estas resinas no cumplen con los requisitos de resistencia hidrostática tanto a temperatura ambiente como elevada, así como una resistencia al crecimiento lento de grietas. Para cumplir estos requisitos, se puede requerir a menudo un peso molecular muy alto (bajo MI) y una distribución de peso molecular bimodal. Como consecuencia, los materiales resultantes pueden ser difíciles de procesar, especialmente para tuberías domésticas e industriales de pequeño diámetro, donde se requiere una velocidad de línea alta.

45 En consecuencia, se desea proporcionar resinas de tuberías de polietileno que tengan una resistencia hidrostática mejorada a temperaturas más altas y alta presión, así como una resistencia al crecimiento lento de las grietas excelente y una procesabilidad mejorada.

### 50 Compendio

55 En las presentes realizaciones, se describen tuberías. Las tuberías se fabrican a partir de una composición de un copolímero de etileno/alfa-olefina que tiene una densidad de 0,935 a 0,955 g/cm<sup>3</sup>; una proporción de peso molecular promedio en peso a peso molecular promedio en número, Mw/Mn, de 3 a 10; un peso molecular promedio z, Mz, de 200 Kg/mol a 500 Kg/mol; y un valor de PENT determinado de acuerdo con ASTM F1 473-13 de más de 500 horas a 80°C y 2,4 MPa; en donde la tubería tiene una resistencia hidrostática de tubería, determinada de acuerdo con ISO 1167, de más de 100 horas a 20°C y 12,0 MPa como se especifica en EN 12201-2.

Además se describen aquí en las realizaciones composiciones de copolímeros de etileno/alfa-olefina adecuadas para aplicaciones de tuberías. La composición de copolímero de etileno/alfa-olefina tiene una densidad de 0,935 a 0,955 g/cm<sup>3</sup>; una relación de peso molecular promedio en peso a peso molecular promedio en número Mw/Mn, de 3 a 10; un peso molecular promedio z, Mz, de 200 Kg/mol a 500 Kg/mol; un valor de PENT determinado de acuerdo con ASTM F1473-13 de más de 500 horas a 80°C y 2,4 MPa; en donde cuando la composición se forma en una tubería monocapa, la tubería tiene una resistencia hidrostática de tubería, determinada de acuerdo con ISO 1167, de más de 100 horas a 20°C y 12,0 MPa como se especifica en EN 12201-2.

Características y ventajas adicionales de las realizaciones se expondrán en la descripción detallada que sigue, y en parte serán fácilmente evidentes para aquellos expertos en la técnica a partir de esta descripción o se reconocerán por la práctica de las realizaciones descritas aquí, incluyendo la descripción detallada y las reivindicaciones que siguen. Debe entenderse que tanto la descripción anterior como la siguiente describen diversas realizaciones y están destinadas a proporcionar una visión general o un marco para entender la naturaleza y carácter de la materia reivindicada.

### Descripción detallada

Ahora se hará referencia detallada a las realizaciones de una composición de copolímero de etileno/alfa-olefina y artículos que comprenden la misma. La composición de copolímero de etileno/alfa-olefina se puede utilizar para formar tuberías, tales como, tuberías de presión, o accesorios de tuberías. Sin embargo, se observa que esto es meramente una implementación ilustrativa de las realizaciones descritas aquí. Las realizaciones son aplicables a otras tecnologías que son susceptibles a problemas similares como los descritos anteriormente. Por ejemplo, las composiciones de polietileno descritas aquí se pueden utilizar en, por ejemplo, sistemas de tuberías domésticos (por ejemplo, tuberías utilizadas para transportar agua caliente y/o fría en redes de calefacción y agua potable a presión dentro de los edificios, así como, tuberías para derretir nieve o sistemas de recuperación de calor) o geomembranas resistentes a altas temperaturas.

En las presentes realizaciones se describe una composición de copolímero de etileno/alfa-olefina que es adecuada para aplicaciones de tuberías o accesorios de tuberías. La composición de copolímero de etileno/alfa-olefina tiene: a) una densidad de 0,935 a 0,955 g/cm<sup>3</sup>; b) una relación de peso molecular, Mw/Mn, de 3 a 10; c) un peso molecular promedio z, Mz, de 200 Kg/mol a 500 Kg/mol; y d) un valor de PENT determinado de acuerdo con ASTM F1473-13 de más de 500 horas a 80°C y 2,4 MPa; en donde cuando la composición se forma en una tubería monocapa, la tubería tiene una resistencia hidrostática de tubería, determinada de acuerdo con ISO 1167, de más de 100 horas a 20°C y 12,0 MPa como se especifica en EN 12201-2.

En las presentes realizaciones, la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina puede mostrar una densidad de 0,935 a 0,955 g/cm<sup>3</sup>. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,935 a 0,955 g/cm<sup>3</sup> se incluyen y se describen aquí; por ejemplo, la densidad puede variar desde un límite inferior de 0,935, 0,937, 0,940, 0,942, 0,945, 0,947, o 0,950 g/cm<sup>3</sup> hasta un límite superior de 0,937, 0,942, 0,947, 0,952 o 0,955 g/cm<sup>3</sup>. Por ejemplo, la densidad de la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina puede ser de 0,935 a 0,955 g/cm<sup>3</sup>, o alternativamente, de 0,935 a 0,945 g/cm<sup>3</sup>, o alternativamente, de 0,945 a 0,955, o alternativamente, de 0,940 a 0,952, o alternativamente, de 0,940 a 0,950 g/cm<sup>3</sup>, o alternativamente, de 0,943 a 0,948 g/cm<sup>3</sup>.

En las presentes realizaciones, la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina puede mostrar una relación de peso molecular promedio en peso a peso molecular promedio en número, Mw/Mn, de 3 a 10. Mw es el peso molecular promedio en peso y Mn es el peso molecular promedio en número. Todos los valores individuales y subintervalos de 3 a 10 se incluyen y describen aquí; por ejemplo, en algunas realizaciones, la Mw/Mn puede variar desde un límite inferior de 3, 5, 7 o 9 hasta un límite superior de 4, 6, 8 o 10. En otras realizaciones, la Mw/Mn puede variar desde 3 a 9, o alternativamente, de 3 a 6, o alternativamente, de 6 a 10, o alternativamente, de 5 a 8, o alternativamente de 3 a 5.

En las presentes realizaciones, la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina puede mostrar un peso molecular promedio z, Mz, de 200 Kg/mol a 500 Kg/mol. Todos los valores individuales de 200 a 500 Kg/mol se incluyen y describen aquí. Por ejemplo, en algunas realizaciones, Mz puede variar desde un límite inferior de 200, 300, o 400 Kg/mol hasta un límite superior de 250, 350, 450 o 500 Kg/mol. En otras realizaciones, el Mz de la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina puede ser de 200 a 450 Kg/mol, o alternativamente, de 200 a 350 Kg/mol, o alternativamente, de 350 a 500 Kg/mol, o alternativamente, de 300 a 450 Kg/mol.

En las presentes realizaciones, la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina puede mostrar un valor de PENT determinado de acuerdo con ASTM F1473-13 de más de 500 horas a 80°C y 2,4 MPa. Todos los valores individuales y subintervalos de más de 500 horas se incluyen y describen aquí. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina puede mostrar un valor PENT determinado de acuerdo con ASTM F1473-13 a 80°C y 2,4 MPa de más de 550 horas, o alternativamente, más de 600 horas, o alternativamente, más de 700 horas, o alternativamente, más de 800 horas, o alternativamente, más de 900 horas, o alternativamente, más de 1.000 horas, o alternativamente, más de 1.200 horas, o alternativamente, más de 1.500 horas.

- 5 En una o más realizaciones presentes, la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina puede mostrar además una relación de viscosidad a cizallamiento cero, ZSVR, de 1,5 a 20. Todos los valores individuales y subintervalos de 1,5 a 20 se incluyen y describen aquí. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina puede mostrar una relación de viscosidad a cizallamiento cero, ZSVR, de 1,5 a 15, 1,5 a 10, o 1,5 a 5. La relación de viscosidad a cizallamiento cero se puede determinar utilizando el método de medición de la viscosidad a cizallamiento cero por deslizamiento descrito aquí.
- 10 En una o más realizaciones presentes, la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina puede mostrar además una viscosidad dinámica ( $\eta^*$ ) a 100 rad/s y 190°C de menos de 2.000 Pa.s. Todos los valores individuales y subintervalos de menos de 2.000 Pa.s se incluyen y describen aquí. Por ejemplo, la viscosidad DMS a 100 rad/s puede ser menor de 1.750 Pa.s, o alternativamente, menor de 1.500 Pa.s, o alternativamente, menor de 1.250 Pa.s, o alternativamente, menor de 1.000 Pa.s. La viscosidad dinámica se puede medir utilizando espectroscopía mecánica dinámica.
- 15 En una o más realizaciones presentes, la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina puede mostrar además una viscosidad dinámica ( $\eta^*$ ) a 0,1 rad/s y 190°C de 10.000 a 70.000 Pa.s. Todos los valores individuales y subintervalos de 10.000 a 70.000 Pa.s se incluyen y describen aquí; por ejemplo,  $\eta^*$  a 0,1 rad/s y 190°C puede variar desde un límite inferior de 10.000, 20.000, 30.000, 40.000, 50.000 o 60.000 Pa.s hasta un límite superior de 15.000, 25.000, 35.000, 45.000, 55.000, 65.000 o 70.000 Pa.s. Por ejemplo,  $\eta^*$  a 0,1 rad/s y 190°C de 10.000 a 70.000 Pa.s, o alternativamente, de 10.000 a 40.000 Pa.s, o alternativamente, de 40.000 a 70.000 Pa.s, o alternativamente, de 12.000 a 20.000 Pa.s. La viscosidad dinámica se puede medir utilizando espectroscopía mecánica dinámica.
- 20 En una o más realizaciones presentes, cuando la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina se forma en una tubería monocapa, la tubería tiene una resistencia hidrostática de tubería, determinada de acuerdo con ISO 1167, de más de 100 horas a 20°C y 12,0 MPa como se especifica en EN 12201-2. En una o más realizaciones presentes, una tubería fabricada a partir de una composición de copolímero de etileno/alfa-olefina descrita aquí tiene una resistencia hidrostática de tubería, determinada de acuerdo con ISO 1167, de más de 100 horas a 20°C y 12,0 MPa como se especifica en EN 12201-2. Todos los valores individuales y subintervalos de más de 100 horas se incluyen y describen aquí. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la resistencia hidrostática de tubería, determinada de acuerdo con ISO 1167, es de más de 125 horas a 20°C y 12,0 MPa como se especifica en EN 12201-2, de más de 150 horas, de más de 175 horas, de más de 200 horas, o de más de 225 horas.
- 25 En una o más realizaciones presentes, cuando la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina se forma en una tubería monocapa, la tubería tiene una resistencia hidrostática de tubería, determinada de acuerdo con ISO 1167, de al menos 1.000 horas a 95°C y 3,6 MPa como se especifica en ISO 22391-2. En una o más realizaciones presentes, una tubería fabricada a partir de la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina descrita aquí tiene una resistencia hidrostática de tubería, determinada de acuerdo con ISO 1167, de al menos 1.000 horas a 95°C y 3,6 MPa como se especifica en ISO 22391-2. Todos los valores individuales iguales o mayores de 1.000 horas se incluyen y se describen aquí. Por ejemplo, la resistencia hidrostática de tubería, determinada de acuerdo con ISO 1167, es al menos 1.100 horas a 95°C y 3,6 MPa como se especifica en ISO 22391-2, al menos 1.200 horas, al menos 1.250 horas, al menos 1.300 horas, al menos 1.350 horas, al menos 1.400 horas, al menos 1.450 horas, o al menos 1.500 horas.
- 30 En una o más realizaciones presentes, la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender un primer componente y un segundo componente, en donde el primer componente es un copolímero de etileno/alfa-olefina homogéneamente ramificado, y el segundo componente es un homopolímero de etileno, un copolímero de etileno/alfa-olefina homogéneamente ramificado, o un copolímero de etileno/alfa-olefina heterogéneamente ramificado. En algunas realizaciones, la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender un primer componente y un segundo componente, en donde el primer componente es un copolímero de etileno/alfa-olefina homogéneamente ramificado, y el segundo componente es un copolímero de etileno/alfa-olefina homogéneamente ramificado.
- 35 En algunas realizaciones, la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina comprende de 30 a 70 por ciento en peso de un primer componente y de 30 a 70 por ciento en peso de un segundo componente. Todos los valores individuales y subintervalos de 30 a 70 por ciento en peso del primer componente se incluyen y describen aquí; por ejemplo, la cantidad del primer componente puede variar desde un límite inferior de 30, 40, 50 o 60 por ciento en peso hasta un límite superior de 35, 45, 55, 65 o 70 por ciento en peso. Por ejemplo, la cantidad del primer componente en la composición puede ser de 30 a 70 por ciento en peso, o alternativamente, de 30 a 50 por ciento en peso, o alternativamente, de 50 a 70 por ciento en peso, o alternativamente, de 40 a 60 por ciento en peso. Del mismo modo, todos los valores individuales y subintervalos de 30 a 70 por ciento en peso del segundo componente se incluyen y se describen también aquí; por ejemplo, la cantidad del segundo componente puede variar desde un límite inferior de 30, 40, 50 o 60 por ciento en peso hasta un límite superior de 35, 45, 55, 65 o 70 por ciento en peso. Por ejemplo, la cantidad del segundo componente en la composición puede ser de 30 a 70 por ciento en peso, o alternativamente, de 30 a 50 por ciento en peso, o alternativamente, de 50 a 70 por ciento en peso, o alternativamente, de 40 a 60 por ciento en peso.
- 40 En algunas realizaciones, la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina comprende de 30 a 70 por ciento en peso de un primer componente y de 30 a 70 por ciento en peso de un segundo componente. Todos los valores individuales y subintervalos de 30 a 70 por ciento en peso del primer componente se incluyen y describen aquí; por ejemplo, la cantidad del primer componente puede variar desde un límite inferior de 30, 40, 50 o 60 por ciento en peso hasta un límite superior de 35, 45, 55, 65 o 70 por ciento en peso. Por ejemplo, la cantidad del primer componente en la composición puede ser de 30 a 70 por ciento en peso, o alternativamente, de 30 a 50 por ciento en peso, o alternativamente, de 50 a 70 por ciento en peso, o alternativamente, de 40 a 60 por ciento en peso. Del mismo modo, todos los valores individuales y subintervalos de 30 a 70 por ciento en peso del segundo componente se incluyen y se describen también aquí; por ejemplo, la cantidad del segundo componente puede variar desde un límite inferior de 30, 40, 50 o 60 por ciento en peso hasta un límite superior de 35, 45, 55, 65 o 70 por ciento en peso. Por ejemplo, la cantidad del segundo componente en la composición puede ser de 30 a 70 por ciento en peso, o alternativamente, de 30 a 50 por ciento en peso, o alternativamente, de 50 a 70 por ciento en peso, o alternativamente, de 40 a 60 por ciento en peso.
- 45 En algunas realizaciones, la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina comprende de 30 a 70 por ciento en peso de un primer componente y de 30 a 70 por ciento en peso de un segundo componente. Todos los valores individuales y subintervalos de 30 a 70 por ciento en peso del primer componente se incluyen y describen aquí; por ejemplo, la cantidad del primer componente puede variar desde un límite inferior de 30, 40, 50 o 60 por ciento en peso hasta un límite superior de 35, 45, 55, 65 o 70 por ciento en peso. Por ejemplo, la cantidad del primer componente en la composición puede ser de 30 a 70 por ciento en peso, o alternativamente, de 30 a 50 por ciento en peso, o alternativamente, de 50 a 70 por ciento en peso, o alternativamente, de 40 a 60 por ciento en peso. Del mismo modo, todos los valores individuales y subintervalos de 30 a 70 por ciento en peso del segundo componente se incluyen y se describen también aquí; por ejemplo, la cantidad del segundo componente puede variar desde un límite inferior de 30, 40, 50 o 60 por ciento en peso hasta un límite superior de 35, 45, 55, 65 o 70 por ciento en peso. Por ejemplo, la cantidad del segundo componente en la composición puede ser de 30 a 70 por ciento en peso, o alternativamente, de 30 a 50 por ciento en peso, o alternativamente, de 50 a 70 por ciento en peso, o alternativamente, de 40 a 60 por ciento en peso.
- 50 En algunas realizaciones, la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina comprende de 30 a 70 por ciento en peso de un primer componente y de 30 a 70 por ciento en peso de un segundo componente. Todos los valores individuales y subintervalos de 30 a 70 por ciento en peso del primer componente se incluyen y describen aquí; por ejemplo, la cantidad del primer componente puede variar desde un límite inferior de 30, 40, 50 o 60 por ciento en peso hasta un límite superior de 35, 45, 55, 65 o 70 por ciento en peso. Por ejemplo, la cantidad del primer componente en la composición puede ser de 30 a 70 por ciento en peso, o alternativamente, de 30 a 50 por ciento en peso, o alternativamente, de 50 a 70 por ciento en peso, o alternativamente, de 40 a 60 por ciento en peso. Del mismo modo, todos los valores individuales y subintervalos de 30 a 70 por ciento en peso del segundo componente se incluyen y se describen también aquí; por ejemplo, la cantidad del segundo componente puede variar desde un límite inferior de 30, 40, 50 o 60 por ciento en peso hasta un límite superior de 35, 45, 55, 65 o 70 por ciento en peso. Por ejemplo, la cantidad del segundo componente en la composición puede ser de 30 a 70 por ciento en peso, o alternativamente, de 30 a 50 por ciento en peso, o alternativamente, de 50 a 70 por ciento en peso, o alternativamente, de 40 a 60 por ciento en peso.
- 55 En algunas realizaciones, la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina comprende de 30 a 70 por ciento en peso de un primer componente y de 30 a 70 por ciento en peso de un segundo componente. Todos los valores individuales y subintervalos de 30 a 70 por ciento en peso del primer componente se incluyen y describen aquí; por ejemplo, la cantidad del primer componente puede variar desde un límite inferior de 30, 40, 50 o 60 por ciento en peso hasta un límite superior de 35, 45, 55, 65 o 70 por ciento en peso. Por ejemplo, la cantidad del primer componente en la composición puede ser de 30 a 70 por ciento en peso, o alternativamente, de 30 a 50 por ciento en peso, o alternativamente, de 50 a 70 por ciento en peso, o alternativamente, de 40 a 60 por ciento en peso. Del mismo modo, todos los valores individuales y subintervalos de 30 a 70 por ciento en peso del segundo componente se incluyen y se describen también aquí; por ejemplo, la cantidad del segundo componente puede variar desde un límite inferior de 30, 40, 50 o 60 por ciento en peso hasta un límite superior de 35, 45, 55, 65 o 70 por ciento en peso. Por ejemplo, la cantidad del segundo componente en la composición puede ser de 30 a 70 por ciento en peso, o alternativamente, de 30 a 50 por ciento en peso, o alternativamente, de 50 a 70 por ciento en peso, o alternativamente, de 40 a 60 por ciento en peso.

5 Cuando el primer y segundo componente están presentes en la composición, el primer componente, en ciertas realizaciones, puede tener una densidad de 0,915 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,915 a 0,935 g/cm<sup>3</sup> se incluyen y describen aquí; por ejemplo, la densidad del primer componente puede variar desde un límite inferior de 0,915, 0,920, 0,925, o 0,930 g/cm<sup>3</sup> hasta un límite superior de 0,918, 0,923, 0,928, 0,931, o 0,935 g/cm<sup>3</sup>. Por ejemplo, la densidad del primer componente puede ser de 0,915 a 0,9220 g/cm<sup>3</sup>, o alternativamente, de 0,921 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>, o alternativamente, de 0,915 a 0,923 g/cm<sup>3</sup>, o alternativamente, de 0,924 a 0,928 g/cm<sup>3</sup>.

10 Cuando el primer y segundo componente están presentes en la composición, el primer componente puede tener, en ciertas realizaciones, un índice de fusión, I<sub>2</sub>, de 0,01 a 0,5 g/10 min. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,01 a 0,5 g/10 min se incluyen y se describen aquí; por ejemplo, el I<sub>2</sub> del primer componente varía desde un límite inferior de 0,01, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3 o 0,4 g/10 min hasta un límite superior de 0,02, 0,08, 0,15, 0,25, 0,35, 0,45, o 0,5 g/10 min. Por ejemplo, el I<sub>2</sub> del primer componente puede ser de 0,01 a 0,5 g/10 min, o alternativamente, de 0,01 a 0,1 g/10 min, o alternativamente, de 0,25 a 0,5 g/10 min, o alternativamente, de 0,03 a 0,1 g/10 min.

15 Cuando el primer y segundo componente están presentes en la composición, el segundo componente puede tener una densidad de 0,940 a 0,970 g/cm<sup>3</sup>. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,940 a 0,970 g/cm<sup>3</sup> se incluyen y describen aquí; por ejemplo, cuando el primer y segundo componente están presentes en la composición, el segundo componente puede tener una densidad que varía desde un límite inferior de 0,940, 0,945, 0,950, 0,955, 0,960, o 0,965 g/cm<sup>3</sup> hasta un límite superior de 0,942, 0,948, 0,953, 0,957, 0,962, o 0,970 g/cm<sup>3</sup>. Por ejemplo, cuando el primer y segundo componente están presentes en la composición, el segundo componente puede tener una densidad de 0,940 a 0,970 g/cm<sup>3</sup>, o alternativamente, de 0,940 a 0,955 g/cm<sup>3</sup>, o alternativamente, de 0,950 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>, o alternativamente, de 0,955 a 0,970 g/cm<sup>3</sup>. La densidad del segundo componente se puede calcular a partir de la siguiente ecuación (I):

$$\frac{1}{\text{Densidad (PE)}} = \frac{\text{Fracción en peso (A)}}{\text{Densidad (A)}} + \frac{\text{Fracción en peso (B)}}{\text{Densidad (B)}}$$

25 En donde "A" es el primer componente, "B" es el segundo componente, y "PE" es la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina.

30 La composición de copolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender además componentes adicionales tales como uno o más aditivos. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, potenciadores del color, colorantes, lubricantes, rellenos tales como TiO<sub>2</sub> o CaCO<sub>3</sub>, opacificantes, nucleadores, pigmentos, anti-oxidantes primarios, anti-oxidantes secundarios, coadyuvantes de procesamiento, estabilizadores UV, antibloques, agentes de deslizamiento, adherentes, captadores de metales, ignífugos, agentes antimicrobianos, agentes reductores del olor, agentes antifúngicos, y combinaciones de los mismos. La composición de copolímero de etileno/alfa-olefina puede contener de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 por ciento de peso combinado de dichos aditivos, basado en el peso de la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina que incluye dichos aditivos.

35 Se puede emplear cualquier proceso de polimerización convencional para producir la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina. Tales procesos de polimerización convencionales incluyen, pero no se limitan a, procesos de polimerización en suspensión, procesos de polimerización en solución, utilizando uno o más reactores convencionales, por ejemplo, reactores de bucle, reactores isotérmicos, reactores de tanque con agitación, reactores discontinuos en paralelo, serie, y/o cualquier combinación de los mismos. La composición de copolímero de etileno/alfa-olefina se puede producir, por ejemplo, mediante procesos de polimerización en fase de solución utilizando uno o más reactores de bucle, reactores isotérmicos, y combinaciones de los mismos.

40 En general, el proceso de polimerización en fase de solución ocurre en uno o más reactores bien mezclados tales como uno o más reactores de bucle isotérmicos o uno o más reactores adiabáticos a una temperatura en el intervalo de 115 a 250°C; por ejemplo, de 115 a 200°C, y a presiones en el intervalo de 300 a 1.000 psi; por ejemplo, de 400 a 750 psi. En algunas realizaciones, en un reactor doble, la temperatura en el primer reactor está en el intervalo de 115 a 190°C, por ejemplo, de 115 a 175°C, y la temperatura del segundo reactor está en el intervalo de 150 a 250°C, por ejemplo, de 130 a 165°C. En otras realizaciones, en un reactor individual, la temperatura en el reactor está en el intervalo de 115 a 250°C, por ejemplo, de 115 a 225°C.

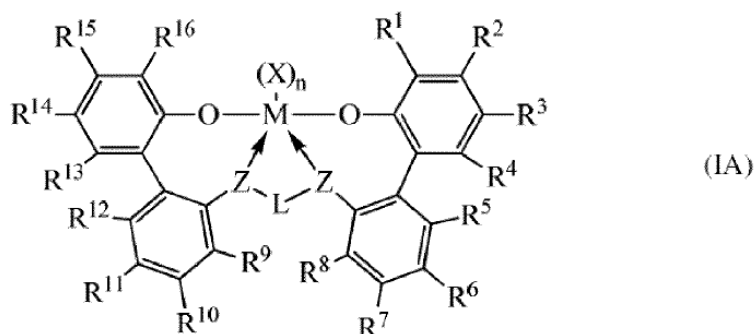
45 El tiempo de residencia en el proceso de polimerización en fase de solución puede estar en el intervalo de 2 a 30 minutos; por ejemplo, de 10 a 20 minutos. Etileno, disolvente, hidrógeno, uno o más sistemas catalíticos, opcionalmente uno o más cocatalizadores, y opcionalmente uno o más comonomeros se alimentan continuamente a uno o más reactores. Ejemplos de disolventes incluyen, pero no se limitan a, isoparafinas. Por ejemplo, dichos disolventes están comercialmente disponibles bajo el nombre ISOPAR E de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas. La mezcla resultante del copolímero de etileno/alfa-olefina y el disolvente se separa después del reactor y se

55 aísla el copolímero de etileno/alfa-olefina. El disolvente se recupera típicamente mediante una unidad de

recuperación de disolvente, es decir, intercambiadores de calor y tambores separadores vapor-líquido y se recicla después de nuevo al sistema de polimerización.

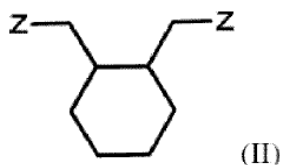
En una realización, la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina se puede producir mediante una polimerización en solución en un sistema de doble reactor, por ejemplo un sistema de reactor de bucle doble, en donde el etileno y opcionalmente una o más alfa-olefinas se polimerizan en presencia de uno o más sistemas de catalizadores. Además, uno o más cocatalizadores pueden estar presentes. En otra realización, el copolímero de etileno/alfa-olefina se puede producir mediante una polimerización en solución en un sistema de reactor individual, por ejemplo un sistema de reactor de bucle individual, en donde el etileno y opcionalmente una o más alfa-olefinas se polimerizan en presencia de dos sistemas catalíticos.

- 10 Un primer sistema catalítico ejemplar adecuado para producir el primer copolímero de etileno/alfa-olefina puede ser un sistema catalítico que comprende un componente procatalítico que comprende un complejo metal-ligando de fórmula (IA):



en donde:

- 15 M es titanio, zirconio, o hafnio, estando cada uno independientemente en un estado de oxidación formal de +2, +3, o +4; y n es un número entero de 0 a 3, y en donde cuando n es 0, X está ausente; y cada X es independientemente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico, o dianiónico; o dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico, o dianiónico; y X y n se eligen de tal manera que el complejo metal-ligando de fórmula (IA) es, en general, neutro; y cada Z es independientemente O, S, N hidrocarbilo(C1-C40), o P hidrocarbilo(C1-C40); y el fragmento Z-L-Z está compuesto por la fórmula (II):

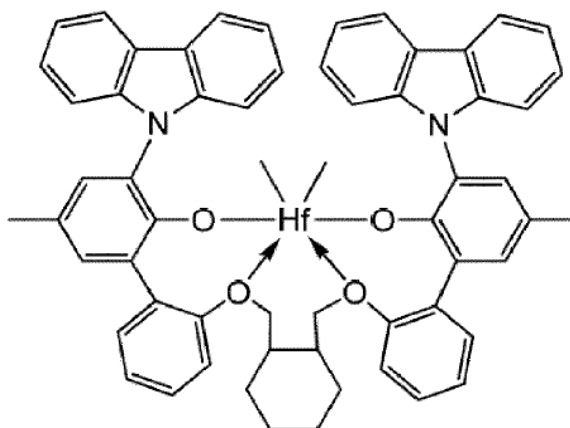


R<sup>1-16</sup> se selecciona del grupo que consiste en un hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), heterohidrocarbilo (C C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), Si(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, Ge(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, P(R<sup>P</sup>)<sub>2</sub>, N(R<sup>N</sup>)<sub>2</sub>, OR<sup>C</sup>, SR<sup>C</sup>, NO<sub>2</sub>, CN, CF<sub>3</sub>, R<sup>C</sup>S(O)-, R<sup>C</sup>SO<sub>2</sub>-, (R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>C=N-, R<sup>C</sup>C(O)O-, R<sup>C</sup>OC(O)-, R<sup>C</sup>C(O)N(R)-, (R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-, átomo de halógeno, átomo de hidrógeno, y combinaciones de los mismos.

- 25 Opcionalmente dos o más grupos R (de R<sup>9-13</sup> o R<sup>4-8</sup>) se pueden combinar juntos en estructuras de anillo, teniendo dichas estructuras de anillo de 3 a 50 átomos en el anillo excluyendo cualquier átomo de hidrógeno.

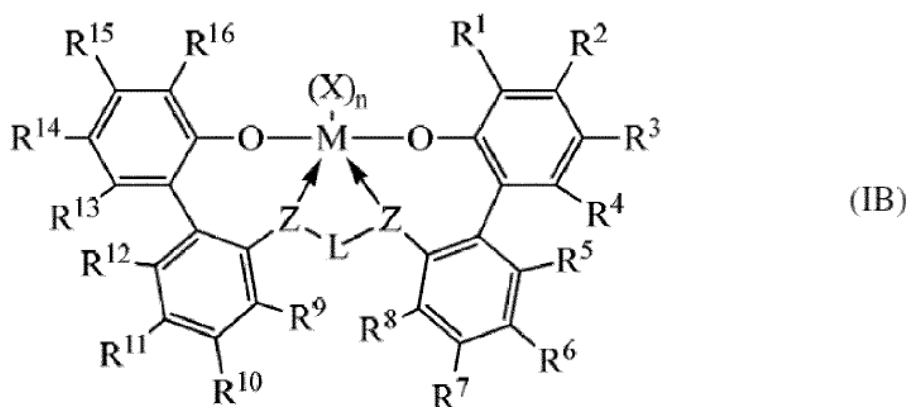
Cada uno de los grupos arilo, heteroarilo, hidrocarbilo, heterohidrocarbilo, Si(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, Ge(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, P(R<sup>P</sup>)<sub>2</sub>, N(R<sup>N</sup>)<sub>2</sub>, OR<sup>C</sup>, SR<sup>C</sup>, R<sup>C</sup>S(O)-, R<sup>C</sup>S(O)<sub>2</sub>-, (R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>C=N-, R<sup>C</sup>C(O)O-, R<sup>C</sup>OC(O)-, R<sup>C</sup>C(O)N(R)-, (R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-, hidrocarbilenos, y heterohidrocarbilenos están independientemente no sustituidos o sustituidos con uno o más sustituyentes RS; y cada RS es independientemente un átomo de halógeno, sustitución de polifluoro, sustitución de perfluoro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido, F<sub>3</sub>C-, FCH<sub>2</sub>O-, F<sub>2</sub>HCO-, F<sub>3</sub>CO-, R<sub>3</sub>Si-, R<sub>3</sub>Ge-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)<sub>2</sub>-, R<sub>2</sub>P-, R<sub>2</sub>N-, R<sub>2</sub>C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)-, o R<sub>2</sub>NC(O)-, o dos de los RS se toman juntos para formar un alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido, en donde cada R es independientemente un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido.

- 35 En una realización, el sistema catalítico adecuado para producir el primer interpolímero de etileno/alfa-olefina puede ser un sistema catalítico que comprende bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metileno-1,2-ciclohexanodihafnio (IV) dimetil, representado por la siguiente fórmula (Fórmula del catalizador 1):



Fórmula del catalizador 1

Un segundo sistema catalítico ejemplar puede ser un sistema catalítico que comprende un componente procatalítico que comprende un complejo metal-ligando de fórmula (IB):

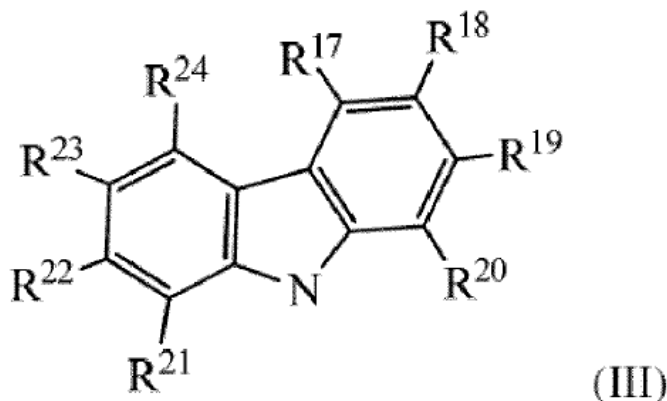


(IB)

5 en donde: M es titanio, zirconio, o hafnio, estando cada uno independientemente en un estado de oxidación formal de +2, +3, o +4; y n es un número entero de 0 a 3, y en donde cuando n es 0, X está ausente; y cada X es independientemente un ligando monodentado neutro, monoaniónico, o dianiónico; y dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico, o dianiónico; y X y n se eligen de tal manera que el complejo metal-ligando de fórmula (IB) es, en general, neutro; y cada Z es independientemente O, S, N hidrocarbonil (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), o P hidrocarbonil (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>); y L es hidrocarbilenos (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) o heterohidrocarbilenos (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>), en donde el hidrocarbilenos (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) tiene una parte que comprende de un átomo de carbono a 3 átomos de carbono en la estructura de enlace que une los átomos Z en la fórmula (IB) (a la que se une L) y el heterohidrocarbilenos (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) tiene una parte que comprende una estructura de enlace de 3-átomos a 10-átomos que une los átomos Z en la fórmula (IB), en donde cada uno de los 3 a 10 átomos de la estructura de enlace de 3-átomos a 10-átomos del heterohidrocarbilenos (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) es independientemente un átomo de carbono o un heteroátomo, en donde cada heteroátomo es independientemente O, S, S(O), S(O)<sub>2</sub>, Si(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>, P(R<sup>P</sup>), o N(R<sup>N</sup>), en donde cada R<sup>C</sup> es independientemente un hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>), cada R<sup>P</sup> es un hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>); y cada R<sup>N</sup> es un hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>), o está ausente; y R<sup>1</sup>, R<sup>16</sup>, o ambos comprenden la fórmula (III) y preferiblemente R<sup>1</sup> y R<sup>16</sup> son el mismo; y

10

15



R<sup>1-24</sup> se selecciona del grupo que consiste en un hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), Si(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, Ge(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, P(R<sup>P</sup>)<sub>2</sub>, N(R<sup>N</sup>)<sub>2</sub>, OR<sup>C</sup>, SR<sup>C</sup>, NO<sub>2</sub>, CN, CF<sub>3</sub>, R<sup>C</sup>S(O)-, R<sup>C</sup>S(O)<sub>2</sub>-, (R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>C=N-, R<sup>C</sup>C(O)O-, R<sup>C</sup>OC(O)-, R<sup>C</sup>C(O)N(R)-, (R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-, átomo de halógeno, átomo de hidrógeno, y combinaciones de los mismos.

- 5 Cuando R<sup>22</sup> es H, entonces R<sup>19</sup> es un hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>); heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>); Si(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, Ge(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, P(R<sup>P</sup>)<sub>2</sub>, N(R<sup>N</sup>)<sub>2</sub>, OR<sup>C</sup>, SR<sup>C</sup>, NO<sub>2</sub>, CN, CF<sub>3</sub>, R<sup>C</sup>S(O)-, R<sup>C</sup>S(O)<sub>2</sub>-, (R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>C=N-, R<sup>C</sup>C(O)O-, R<sup>C</sup>OC(O)-, R<sup>C</sup>C(O)N(R)-, (R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-, átomo de halógeno; y

- 10 Cuando R<sup>19</sup> es H, entonces R<sup>22</sup> es un hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>); heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>); Si(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, Ge(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, P(R<sup>P</sup>)<sub>2</sub>, N(R<sup>N</sup>)<sub>2</sub>, OR<sup>C</sup>, SR<sup>C</sup>, NO<sub>2</sub>, CN, CF<sub>3</sub>, R<sup>C</sup>S(O)-, R<sup>C</sup>S(O)<sub>2</sub>-, (R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>C=N-, R<sup>C</sup>C(O)O-, R<sup>C</sup>OC(O)-, R<sup>C</sup>C(O)N(R)-, (R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-, o átomo de halógeno; y preferiblemente, R<sup>22</sup> y R<sup>19</sup> son ambos un hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>); heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>); Si(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, Ge(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, P(R<sup>P</sup>)<sub>2</sub>, N(R<sup>N</sup>)<sub>2</sub>, OR<sup>C</sup>, SR<sup>C</sup>, NO<sub>2</sub>, CN, CF<sub>3</sub>, R<sup>C</sup>S(O)-, R<sup>C</sup>S(O)<sub>2</sub>-, (R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>C=N-, R<sup>C</sup>C(O)O-, R<sup>C</sup>OC(O)-, R<sup>C</sup>C(O)N(R)-, (R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-, o átomo de halógeno; y

- 15 Cuando R<sup>8</sup> es H, entonces R<sup>9</sup> es un hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>); heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>); Si(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, Ge(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, P(R<sup>P</sup>)<sub>2</sub>, N(R<sup>N</sup>)<sub>2</sub>, OR<sup>C</sup>, SR<sup>C</sup>, NO<sub>2</sub>, CN, CF<sub>3</sub>, R<sup>C</sup>S(O)-, R<sup>C</sup>S(O)<sub>2</sub>-, (R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>C=N-, R<sup>C</sup>C(O)O-, R<sup>C</sup>OC(O)-, R<sup>C</sup>C(O)N(R)-, (R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-, o átomo de halógeno; y

Cuando R<sup>9</sup> es H, entonces R<sup>8</sup> es un hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>); heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>); Si(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, Ge(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, P(R<sup>P</sup>)<sub>2</sub>, N(R<sup>N</sup>)<sub>2</sub>, OR<sup>C</sup>, SR<sup>C</sup>, NO<sub>2</sub>, CN, CF<sub>3</sub>, R<sup>C</sup>S(O)-, R<sup>C</sup>S(O)<sub>2</sub>-, (R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>C=N-, R<sup>C</sup>C(O)O-, R<sup>C</sup>OC(O)-, R<sup>C</sup>C(O)N(R)-, (R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-, o átomo de halógeno; y

- 20 Preferiblemente, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> son ambos un hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>); heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>); Si(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, Ge(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, P(R<sup>P</sup>)<sub>2</sub>, N(R<sup>N</sup>)<sub>2</sub>, OR<sup>C</sup>, SR<sup>C</sup>, NO<sub>2</sub>, CN, CF<sub>3</sub>, R<sup>C</sup>S(O)-, R<sup>C</sup>S(O)<sub>2</sub>-, (R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>C=N-, R<sup>C</sup>C(O)O-, R<sup>C</sup>OC(O)-, R<sup>C</sup>C(O)N(R)-, (R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-, o átomo de halógeno; y

Opcionalmente dos o más grupos R (de R<sup>9-13</sup> o R<sup>4-8</sup>) se pueden combinar juntos en una estructura de anillo, teniendo dichas estructuras de anillo de 3 a 50 átomos en el anillo excluyendo cualquier átomo de hidrógeno.

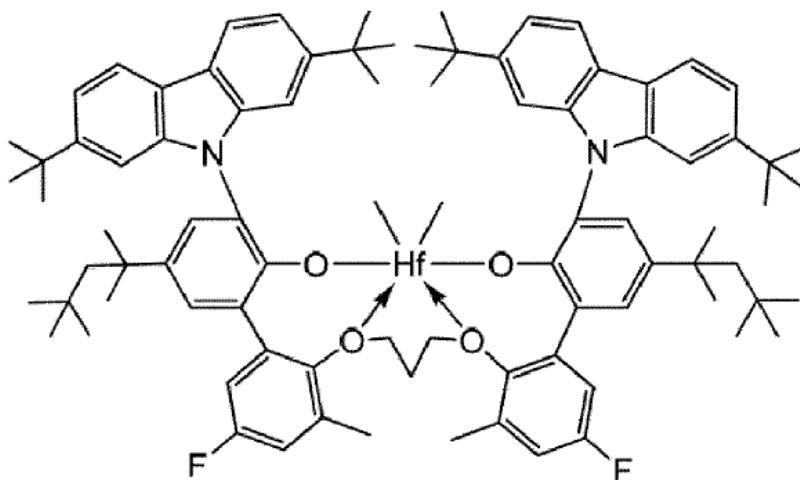
- 25 Cada uno de los grupos arilo, heteroarilo, hidrocarbilo, heterohidrocarbilo, Si(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, Ge(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, P(R<sup>P</sup>)<sub>2</sub>, N(R<sup>N</sup>)<sub>2</sub>, OR<sup>C</sup>, SR<sup>C</sup>, NO<sub>2</sub>, CN, CF<sub>3</sub>, R<sup>C</sup>S(O)-, R<sup>C</sup>S(O)<sub>2</sub>-, (R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>C=N-, R<sup>C</sup>C(O)O-, R<sup>C</sup>OC(O)-, R<sup>C</sup>C(O)N(R)-, (R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-, hidrocarbilenos, y heterohidrocarbilenos están independientemente no sustituidos o sustituidos con uno o más sustituyentes R<sup>S</sup>; y

- 30 Cada R<sup>S</sup> es independientemente un átomo de halógeno, sustitución de polifluoro, sustitución de perfluoro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido, F<sub>3</sub>C-, FCH<sub>2</sub>O-, F<sub>2</sub>HCO-, F<sub>3</sub>CO-, R<sub>3</sub>Si-, R<sub>3</sub>Ge-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)<sub>2</sub>-, R<sub>2</sub>P-, R<sub>2</sub>N-, R<sub>2</sub>C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)-, o R<sub>2</sub>NC(O)-, o dos de los R<sup>S</sup> se toman juntos para formar un alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido, en donde cada R es independientemente un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido.

Opcionalmente dos o más grupos R (de R<sup>20-24</sup>) se pueden combinar juntos en estructuras de anillos, teniendo dichas estructuras de anillo de 3 a 50 átomos en el anillo excluyendo cualquier átomo de hidrógeno.

- 35 En una realización, el segundo sistema catalítico puede ser un sistema catalítico que comprende ((3-(2,7-di-tert-butil-9H-carbazol-9-il)-2'-((3'-(2,7-di-tert-butil-9H-carbazol-9-il)-5-fluoro-2'-hidroxi-3-metil-5'-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)propoxi)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)hafnio (IV) dimetil, representado por la siguiente fórmula (Fórmula de catalizador 2):





Fórmula de catalizador 2

Los sistemas catalíticos descritos anteriormente pueden volverse catalíticamente activos al ponerlos en contacto, o combinarlos con, el co-catalizador de activación o mediante el uso de una técnica de activación tal como las conocidas en la técnica para su uso en reacciones de polimerización de olefinas basadas en metales. Co-catalizadores de activación adecuados para su uso aquí incluyen alquil aluminio; alumoxanos poliméricos u oligoméricos (también conocidos como aluminoxanos); ácidos de Lewis neutros; y compuestos no poliméricos, no coordinantes, formadores de iones (incluyendo el uso de dichos compuestos bajo condiciones de oxidación). Una técnica de activación adecuada es la electrolisis a granel. También se contemplan las combinaciones de uno o más de los co-catalizadores y técnicas de activación anteriores. El término "alquil aluminio" significa un dihidruro de monoalquil aluminio o dihaluro de monoalquilaluminio, un hidruro de dialquil aluminio o un haluro de dialquil aluminio, o un trialquilaluminio. Los aluminoxanos y sus preparaciones se conocen en, por ejemplo, el documento de Patente United States Patent Number (USPN) US 6,103,657.

Ejemplos de alumoxanos poliméricos u oligoméricos preferidos son metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio, e isobutilalumoxano. Ejemplos de co-catalizadores activantes de ácidos de Lewis son los compuestos metálicos del Grupo 13 que contienen de 1 a 3 sustituyentes hidrocarbilo como se describen aquí. En algunas realizaciones, ejemplos de compuestos metálicos del Grupo 13 son aluminio sustituido con tri(hidrocarbilo) o compuestos de tri(hidrocarbilo)-boro. En algunas otras realizaciones, ejemplos de compuestos metálicos del grupo 13 son aluminio sustituido con tri(hidrocarbilo) o compuestos de tri(hidrocarbilo)-boro son tri (alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>))aluminio o compuestos de tri (aril (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>))boro y derivados halogenados (incluyendo perhalogenados) de los mismos. En algunas otras realizaciones, ejemplos de compuestos metálicos del Grupo 13 son tris(fluro sustituido fenil)boranos, en otras realizaciones, tris(pentafluorofenil)borano. En algunas realizaciones, el co-catalizador de activación es un tris(hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>))borato (por ejemplo tritil tetrafluoroborato) o un 25 tri(hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>))amonio tetra(hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)) borano (por ejemplo, bis(octadecil)metilamonio tetrakis(pentafluorofenil)borano). Como se utiliza aquí, el término "amonio" significa un catión nitrógeno que es un (hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>))<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, un (hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>))<sub>3</sub>N(H)<sup>+</sup>, un (hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>))<sub>2</sub>N(H)<sub>2</sub><sup>+</sup>, un hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)N(H)<sub>3</sub><sup>+</sup>, o N(H)<sub>4</sub><sup>+</sup>, en donde cada hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) puede ser el mismo o diferente.

Ejemplos de combinaciones de co-catalizadores de activación de ácidos de Lewis neutros incluyen mezclas que comprenden una combinación de un tri (alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)) aluminio y un compuesto de tri (aril (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)) boro halogenado, especialmente un tris(pentafluorofenil) borano. Otras realizaciones ejemplares son combinaciones de dichas mezclas de ácidos de Lewis neutros con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un único ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico. Realizaciones ejemplares de la proporción de los números de moles de (complejo metal-ligando):(tris(pentafluorofenil)borano):(alumoxano) [por ejemplo (complejo metal del Grupo 4-ligando):(tris(pentafluorofenil)borano):(alumoxano)] son de 1:1:1 a 1:10:30, otras realizaciones ejemplares son de 1:1:1,5 a 1:5:10.

Muchos co-catalizadores de activación y técnicas de activación se han mostrado previamente en relación con diferentes complejos metal-ligando en los siguientes documentos de Patente USPNs, que se incorporan aquí por referencia: US 5,064,802; US 5,153,157; US 5,296,433; US 5,321,106; US 5,350,723; US 5,425,872; US 5,625,087; US 5,721,185; US 5,783,512; US 5,883,204; US 5,919,983; US 6,696,379; y US 7,163,907.

Ejemplos de hidrocarbilo oxidos adecuados se describen en el documento de Patente US 5,296,433, que se incorpora aquí por referencia. Ejemplos de sales de ácido de Bronsted adecuados para catalizadores de polimerización de

adición se describen en los documentos de Patente US 5,064,802; US 5,919,983; US 5,783,512, que se incorporan aquí por referencia. Ejemplos de sales adecuadas de un agente de oxidación catiónico y un anión compatible, no coordinante como co-catalizador de activación para el catalizador de polimerización de adición se describen en el documento de Patente US 5,321,106, que se incorpora aquí por referencia. Ejemplos de sales de carbenio adecuadas como co-catalizadores de activación para catalizadores de polimerización de adición se describen en el documento de Patente US 5,350,723, que se incorpora aquí por referencia. Ejemplos de sales de sillio adecuadas como co-catalizadores de activación para catalizadores de polimerización de adición se describen en el documento de Patente US 5,625,087, que se incorpora aquí por referencia. Ejemplos de complejos adecuados de alcoholes, mercaptanos, silanoles, y oximas con tris(pentafluorofenil)borano se describen en el documento de Patente US 5,296,433, que se incorpora aquí por referencia. Algunos de estos catalizadores se describen también en una parte del documento de Patente US 6,515,155 B1 que comienza en la columna 50, en la línea 39, y pasa por la columna 56, en la línea 55, solo la parte de la cual se incorpora aquí por referencia.

En algunas realizaciones, los sistemas catalíticos anteriormente descritos se pueden activar para formar una composición catalítica activa por combinación con uno o más co-catalizadores tales como un co-catalizador que forma un catión, un ácido de Lewis fuerte, o una combinación de los mismos. Co-catalizadores adecuados para su uso incluyen aluminóxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metil aluminóxano, así como compuestos formadores de iones inertes, compatibles y no coordinantes. Ejemplos de co-catalizadores adecuados incluyen, pero no se limitan a metil aluminóxano modificado (MMAO), bis (alquil de sebo hidrogenado) metil, tetrakis(pentafluorofenil) borato (1-) amina, trietil aluminio (TEA), y cualquier combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, uno o más de los co-catalizadores de activación anteriores se utilizan en combinación entre sí. Una combinación especialmente preferida es una mezcla de un tri (hidrocarbilo ( $C_1-C_4$ )) aluminio, tri (hidrocarbilo ( $C_1-C_4$ )) borano, o un borato de amonio con un compuesto de aluminóxano oligomérico o polimérico.

También se describe aquí un artículo que comprende cualquier realización de la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina descrita aquí. En una realización, el artículo es una tubería fabricada a partir de una composición de copolímero de etileno/alfa-olefina que tiene: a) una densidad de 0,935 a 0,955 g/cm<sup>3</sup>; b) una relación de peso molecular promedio en peso a peso molecular promedio en número, Mw/Mn, de 3 a 10; c) un peso molecular promedio z, Mz, de 200 Kg/mol a 500 Kg/mol; y d) un valor de PENT determinado de acuerdo con ASTM F1473-13 de más de 500 horas a 80°C y 2,4 MPa; en donde la tubería tiene una resistencia hidrostática de tubería, determinada de acuerdo con ISO 1167, de más de 100 horas a 20°C y 12,0 MPa como se especifica en EN 12201-2. En otra realización, el artículo es un accesorio de tubería fabricado a partir de una composición de copolímero de etileno/alfa-olefina que tiene: a) una densidad de 0,935 a 0,955 g/cm<sup>3</sup>; b) una relación de peso molecular promedio en peso a peso molecular promedio en número, Mw/Mn, de 3 a 10; c) un peso molecular promedio z, Mz, de 200 Kg/mol a 500 Kg/mol; y d) un valor de PENT determinado de acuerdo con ASTM F1473-13 de más de 500 horas a 80°C y 2,4 MPa; en donde cuando la composición se forma en una tubería monocapa, la tubería tiene una resistencia hidrostática de tubería, determinada de acuerdo con ISO 1167, de más de 100 horas a 20°C y 12,0 MPa como se especifica en EN 12201-2.

En algunas realizaciones presentes, la tubería puede mostrar además una resistencia hidrostática de tubería, determinada de acuerdo con ISO 1167, de más de 125 horas a 20°C y 12,0 MPa como se especifica en EN 12201-2, de más de 150 horas, de más de 175 horas, de más de 200 horas, o de más de 225 horas. Por supuesto, todos los valores individuales y subintervalos de más de 100 horas se incluyen y se describen aquí. En una o más realizaciones presentes, la tubería puede mostrar además una resistencia hidrostática de tubería, determinada de acuerdo con ISO 1167, de al menos 1.000 horas a 95°C y 3,6 MPa como se especifica en ISO 22391-2. Todos los valores individuales de igual o mayor a 1.000 horas se incluyen y se describen aquí. Por ejemplo, la tubería puede mostrar una resistencia hidrostática de tubería, determinada de acuerdo con ISO 1167, de al menos 1.100 horas a 95°C y 3,6 MPa como se especifica en ISO 22391-2, de al menos 1.200 horas, de al menos 1.250 horas, de al menos 1.300 horas, de al menos 1.350 horas, de al menos 1.400 horas, de al menos 1.450 horas, o de al menos 1.500 horas.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención pero sin intención de limitar el alcance de la invención.

50 Producción de un ejemplo de la invención

El Ejemplo de la invención 1 (IE-1) se prepara de acuerdo con el siguiente proceso en una configuración de doble reactor de acuerdo con las condiciones indicadas en la Tabla 1.

55 Todos los materiales de partida (monómero y comonómero) y el disolvente del proceso (un disolvente parafínico o cicloparafínico de alta pureza de intervalo de ebullición estrecho) se purifican con tamices moleculares antes de su introducción en el entorno de reacción. Hidrógeno de alta pureza se suministra mediante una tubería compartida y se seca con tamiz molecular. La corriente de alimentación del monómero del reactor se presuriza mediante un compresor mecánico a la presión de reacción anterior. La alimentación del disolvente se presuriza mediante una bomba a una presión mayor que la presión de reacción. La alimentación del comonómero se presuriza mediante una

bomba a una presión mayor que la presión de reacción. Los componentes catalíticos individuales se diluyen manualmente por lotes a concentraciones de componentes especificadas con el disolvente purificado y se presurizan a la presión de reacción anterior. Todos los flujos de alimentación de la reacción se miden con medidores de flujo másico y se controlan independientemente con bombas dosificadoras.

- 5 La alimentación del comonomero se presuriza mecánicamente y puede inyectarse en el proceso en varias ubicaciones potenciales dependiendo de la configuración del reactor que incluye: solo la corriente de alimentación para el primer reactor, solo la corriente de alimentación para el segundo reactor, o las corrientes de alimentación tanto para el primer como para el segundo reactor independientemente. Algunas combinaciones de inyección del comonomero solo son posibles cuando se ejecuta la configuración del doble reactor.
- 10 Las opciones de configuración del reactor incluyen operación del reactor único, operación del reactor doble en serie, u operación del reactor doble en paralelo.

- 15 El reactor de polimerización en solución continuo consiste en un reactor de tanque de líquido lleno, adiabático, y continuamente agitado (CSTR). Es posible el control independiente de todas las alimentaciones de disolvente, monómero, comonomero, hidrógeno y componente catalítico. La corriente de alimentación total al reactor (disolvente, monómero, comonomero, e hidrógeno) es de temperatura controlada al pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación total al reactor de polimerización se inyecta en el reactor en una ubicación. Los componentes catalíticos se inyectan en el reactor de polimerización separados de las otras alimentaciones. Un agitador en el reactor es responsable de mezclar continuamente los reactivos. Un baño de aceite proporciona un ajuste fino del control de temperatura del reactor.

- 20 En la configuración del reactor doble en serie el efluente del primer reactor de polimerización sale del primer reactor y se añade al segundo reactor separado de las otras alimentaciones al segundo reactor.

En la configuración de un reactor doble en paralelo las corrientes efluentes del primer y segundo reactor de polimerización se combinan antes de cualquier procesamiento adicional.

- 25 En todas las configuraciones del reactor el efluente del reactor final (efluente del segundo reactor para dobles en serie, el efluente combinado para dobles en paralelo, o el efluente del reactor individual) entra a una zona donde se desactiva con la adición y reacción con un reactivo adecuado (típicamente agua). A esta misma ubicación de salida del reactor se pueden añadir también otros aditivos.

- 30 Después de la desactivación catalítica y cualquier adición de aditivo, el efluente del reactor entra en un sistema de desvolatilización donde el polímero se separa de la corriente no polimérica. La corriente no polimérica se elimina del sistema. El polímero fundido aislado se granula y se recoge.

Tabla 1

| Parámetro   | Unidad     | IE-1                                     |
|---|------------|--|
| Configuración del reactor   | Descriptor | Doble-paralelo                           |
| Flujo de alimentación del disolvente del reactor primario                   | Kg/h       | 27,3                                     |
| Flujo de alimentación de etileno del reactor primario                       | Kg/h       | 2,5                                      |
| Flujo de alimentación de hidrógeno del reactor primario                     | mL/min     | 410                                      |
| Flujo de alimentación de 1-octeno del reactor primario                      | Kg/h       | 0,2                                      |
| Temperatura de alimentación del reactor primario                            | °C         | 5  |
| Temperatura del reactor primario  | °C         | 140                                      |
| Temperatura del baño de aceite del reactor primario                         | °C         | 168                                      |
| Tipo de catalizador primario del reactor primario                           | Tipo       | Catalizador-Fórmula 1 (véase más arriba) |
| Concentración de alimentación del catalizador primario del reactor primario | mmol/Kg    | 0,1                                      |
| Flujo de alimentación del catalizador primario del                          | g/h        | 69                                       |

ES 2 691 556 T3

|  |         |  |
|--|---------|--|
| reactor primario   |         |  |
| Tipo de co-catalizador del reactor primario                                      | Tipo    | Bis(alquil de sebo hidrogenado)metil, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-) amina |
| Concentración de la alimentación del co-catalizador del reactor primario         | mmol/Kg | 0,12   |
| Flujo de la alimentación del co-catalizador del reactor primario                 | g/h     | 69   |
| Tipo del co-catalizador 2 del reactor primario                                   | Tipo    | MMAO   |
| Concentración de la alimentación del co-catalizador 2 del reactor primario       | mmol/Kg | 3  |
| Flujo de la alimentación del co-catalizador 2 del reactor primario               | g/h     | 200  |
| Concentración de etileno del reactor primario                                    | g/L     | 15   |
| Viscosidad del reactor primario  | cPa     | 274  |
| Flujo de alimentación del disolvente del reactor secundario                      | Kg/h    | 10,2   |
| Flujo de alimentación de etileno del reactor secundario                          | Kg/h    | 2,3  |
| Flujo de alimentación de hidrógeno del reactor secundario                        | mL/min  | 574  |
| Flujo de alimentación de 1-octeno del reactor secundario                         | Kg/h    | 0,2  |
| Temperatura de alimentación del reactor secundario                               | °C      | 0  |
| Temperatura del reactor secundario   | °C      | 200  |
| Temperatura del baño de aceite del reactor secundario                            | °C      | 192  |
| Tipo de catalizador primario del reactor secundario                              | Tipo    | Catalizador-Fórmula 2 (véase más arriba)   |
| Concentración de la alimentación del catalizador primario del reactor secundario | mmol/Kg | 0,02   |
| Flujo de alimentación del catalizador primario del reactor secundario            | g/h     | 18   |
| Tipo de co-catalizador del reactor secundario                                    | Tipo    | Bis(alquil de sebo hidrogenado)metil, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-) amina |
| Concentración de la alimentación del co-catalizador del reactor secundario       | mmol/Kg | 0,03   |
| Flujo de alimentación del co-catalizador del reactor secundario                  | g/Kg    | 18   |
| Tipo del co-catalizador 2 del reactor secundario                                 | Tipo    | MMAO   |
| Concentración de la alimentación del co-catalizador 2 del reactor secundario     | mmol/Kg | 3  |
| Flujo de alimentación del co-catalizador 2 del                                   | g/Kg    | 38   |

## ES 2 691 556 T3

|   |     |    |
|---|-----|----|
| reactor secundario                              |     |    |
| Concentración de etileno del reactor secundario | g/L | 8  |
| Viscosidad del reactor secundario               | cPa | 36 |

El Ejemplo comparativo A es XRT 70, que está comercialmente disponible en Total S.A. (Paris, Francia).

Caracterización de un Ejemplo de la invención y un Ejemplo comparativo

- 5 El Ejemplo de la invención 1 (IE-1) y el Ejemplo comparativo A (CE-A) se analizaron en cuanto a sus propiedades, y los resultados se indican en la Tabla 2. El resultado para la resistencia al crecimiento lento de las grietas medido mediante el ensayo Pennsylvania Notch Test (PENT) a 80°C y 2,4 MPa y el ensayo de resistencia hidrostática a varias temperaturas y presiones se enumeran en la Tabla 3.

Tabla 2 – Caracterización de la resina

| Propiedad                       | Unidad            | IE-1    | CE-A      |
|---------------------------------|-------------------|---------|-----------|
| Densidad                        | g/cm <sup>3</sup> | 0,946   | 0,947     |
| I <sub>2</sub>                  | g/10 min          | 0,49    | 0,17      |
| I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub> |                   | 8,8     | 16,3      |
| ZSVR                            |                   | 1,9     | NM        |
| Mn (conv)                       | g/mol             | 30.636  | 11.394    |
| Mw (conv)                       | g/mol             | 133.047 | 217.739   |
| Mz (conv)                       | g/mol             | 363.945 | 1.132.135 |
| η* (0,01 rad/s)                 | Pa.s              | 18.544  | 85.161    |
| η* (0,1 rad/s)                  | Pa.s              | 15.823  | 55.134    |
| η* (1,0 rad/s)                  | Pa.s              | 11.717  | 27.038    |
| η* (10 rad/s)                   | Pa.s              | 5.929   | 9.203     |
| η* (100 rad/s)                  | Pa.s              | 1.773   | 2.271     |

10 Tabla 3

| Ensayo                                   | Unidad | IE-1  | CE-A |
|--|--------|-------|------|
| PENT (80°C, 2,4 MPa)                     | horas  | 1.941 | 856  |
| Resistencia hidrostática (20°C, 12 MPa)  | horas  | 159   | NM   |
| Resistencia hidrostática (95°C, 3,6 MPa) | horas  | 5.874 | NM   |

NM = no medido

### Métodos de ensayo

Los métodos de ensayo incluyen lo siguiente:

15 Densidad

Las muestras para las mediciones de densidad se preparan de acuerdo con ASTM D 4703-10. Las muestras se presionan a 374°F (190°C), durante cinco minutos, a 10.000 psi (68 MPa). La temperatura se mantiene a 374°F

(190°C) durante los cinco minutos anteriores, y después la presión se aumenta a 30.000 psi (207 MPa) durante tres minutos. Esto se sigue por el mantenimiento durante un minuto a 70°F (21°C) y 30.000 psi (207 MPa). Las mediciones se realizan dentro de una hora del prensado de la muestra utilizando ASTM D792-08, Método B.

Índice de fusión

- 5 El índice de fusión ( $I_2$ ), se mide de acuerdo con ASTM D 1238-10, Condición 190°C/2,16 Kg, Método B, y se indica en gramos eluidos por 10 minutos.

El índice de fusión ( $I_{10}$ ) se mide de acuerdo con ASTM D 1238-10, Condición 190°C/10 Kg, Método B, y se indica en gramos eluidos por 10 minutos.

Método de medición de la viscosidad a cizallamiento cero

- 10 Las viscosidades a cizallamiento cero se obtienen mediante ensayos de fluencia que se llevaron a cabo en un reómetro de estrés controlado AR-G2 (TA Instruments; New Castle, Del) utilizando placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190°C. El horno del reómetro se ajustó a la temperatura de ensayo durante al menos 30 minutos antes de la puesta a cero. A la temperatura de ensayo se inserta un disco de muestra moldeado por compresión entre las placas y se deja que alcance el equilibrio durante 5 minutos. La placa superior se baja después a 50 µm por encima del espacio de prueba deseado (1,5 mm). Cualquier material superfluo se recorta y la placa superior se baja al espacio deseado. Las mediciones se realizan bajo purga de nitrógeno a una velocidad de flujo de 5 L/min. El tiempo de fluencia predeterminado se establece durante 2 horas.

- 20 Se aplica una tensión de cizalladura constante baja de 20 Pa para todas las muestras para garantizar que la velocidad de cizallamiento en estado estable sea lo suficientemente baja como para estar en la región newtoniana. Las velocidades de cizallamiento en estado estable resultantes están en el intervalo de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  s<sup>-1</sup> para las muestras en este estudio. El estado estable se determina tomando una regresión lineal para todos los datos en la última ventana de tiempo del 10% del gráfico del log (J(t)) versus log(t), donde J(t) es la deformación por fluencia y t es el tiempo de fluencia. Si la pendiente de la regresión lineal es mayor que 0,97, se considera que se ha alcanzado el estado estable, luego se detiene el ensayo de fluencia. En todos los casos en este estudio la pendiente cumple el criterio dentro de las 2 horas. La velocidad de cizallamiento en estado estable se determina a partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los puntos de datos en la ventana de tiempo del 10% del gráfico de ε versus t, donde ε es la deformación. La viscosidad a cizallamiento cero se determina a partir de la relación del estrés aplicado a la velocidad de cizallamiento en estado estable.

- 30 Para determinar si la muestra se degrada durante el ensayo de fluencia, se realiza un ensayo a cizallamiento oscilatorio de amplitud pequeña antes y después del ensayo de fluencia en la misma muestra de 0,1 a 100 rad/s. Se comparan los valores complejos de viscosidad. Si la diferencia de los valores de viscosidad a 0,1 rad/s es mayor del 5%, la muestra se considera que se ha degradado durante el ensayo de fluencia, y se descarta el resultado.

- 35 La relación de viscosidad a cizallamiento cero (ZSVR) se define como la relación de la viscosidad a cizallamiento cero del material de polietileno ramificado al ZSV del material de polietileno lineal en el peso molecular promedio en peso equivalente ( $M_w$ -gpc) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$ZSVR = \frac{\eta_{OB}}{\eta_{OL}} = \frac{\eta_{OB}}{2,29 \times 10^{-15} M_{w-gpc}^{3,65}}$$

- 40 El valor de ZSV se obtiene del ensayo de fluencia a 190°C mediante el método descrito anteriormente. El valor de  $M_w$ -gpc se determina mediante métodos de GPC convencionales. La correlación entre ZSV del polietileno lineal y su  $M_w$ -gpc se estableció en base a una serie de materiales de referencia de polietileno lineales. Una descripción de la relación ZSV- $M_w$  se puede encontrar en el procedimiento ANTEC: Karjala, Teresa P.; Sammler, Robert L.; Mangnus, Marc A.; Hazlitt, Lonnie G.; Johnson, Mark S.; Hagen, Charles M., Jr.; Huang, Joe W.L.; Reichek, Kenneth N. Detection of low levels of long-chain branching in polyolefins. Annual Technical Conference – Society of Plastics Engineers (2008), 66th 887-891.

Espectroscopía mecánica dinámica (DMS)

- 45 Las resinas se moldean por compresión en placas circulares de “3 mm de grosor x 25 mm” a 350°F (°C para obtener consistencia), durante cinco minutos, bajo 1.500 psi de presión, en el aire. La muestra se saca de la prensa y se coloca en un mostrador para que se enfríe.

- 50 Se realiza un barrido de frecuencia a temperatura constante utilizando un sistema “Advanced Rheometric Expansion System (ARES)” de TA Instruments, equipado con placas paralelas de 25 mm (diámetro), bajo purga de nitrógeno. La muestra se coloca en una placa, y se deja fundir durante cinco minutos a 190°C. Las placas se cierran después a un espacio de “2 mm”, la muestra se recorta (se elimina la muestra adicional que se extiende más allá de

la circunferencia de la placa de “25 mm de diámetro”), y después se inicia el ensayo. El método tiene un retraso adicional de cinco minutos incorporado para permitir el equilibrio de temperatura. Los experimentos se llevaron a cabo a 190°C en un intervalo de frecuencia de 0,1 a 100 rad/s. La amplitud de deformación es constante al 10%,

#### Cromatografía de permeación en gel (GPC)

- 5 Las muestras se analizan con un instrumento de GPC de alta temperatura (modelo PL220, Polymer Laboratories, Inc., now Agilent). Las mediciones de GPC convencionales se utilizan para determinar el peso molecular promedio en peso (Mw) y el peso molecular promedio en número (Mn) del polímero y para determinar la distribución de peso molecular, MWD o Mw/Mn. También se determina el peso molecular promedio z, Mz. El método emplea el método de calibración universal bien conocido basado en el concepto del volumen hidrodinámico, y la calibración se realiza utilizando estándares de poliestireno estrecho (PS) junto con tres columnas Mixed-B de 10 µm (Polymer Laboratories Inc, now Agilent) operando a una temperatura de sistema de 140°C. Las muestras de polietileno se preparan a una concentración de 2 mg/mL en disolvente de 1,2,4-triclorobenceno al agitar lentamente la muestra en TCB a 160°C durante 4 horas. La velocidad de flujo es de 1,0 mL/min, y el tamaño de inyección es de 200 microlitros. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de la muestra contenían 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambas fuentes de disolvente se burbujan con nitrógeno. Los pesos moleculares de los estándares de poliestireno se convierten en pesos moleculares equivalentes de polietileno utilizando un factor de corrección de 0,4316 como se describió en la literatura (T. Williams y I.M. Ward, Polym. Letters, 6, 621-624 (1968)). Se utiliza un polinomio de tercer orden para ajustar los respectivos pesos moleculares equivalentes de polietileno de los estándares a los volúmenes de elución observados.

#### 20 Ensayo de Notch de Pennsylvania (PENT)

El ensayo PENT, un ensayo de medición de la resistencia al crecimiento lento de las grietas, se determina de acuerdo con ASTM F1473-13 a 80°C y 2,4 MPa de tensión aplicada.

#### Preparación de las tuberías y ensayo de extrusión de las tuberías

- 25 Las tuberías se produjeron en una extrusora Cincinnati Proton (tornillo de barrera de 45 mm de 28 L/D), equipada con una unidad de refrigeración Graewe V63-2-6. Las tuberías se extruyeron con un perfil de temperatura de 210-220-230-240°C en las cuatro zonas de la extrusora, y a 245°C en las cuatro zonas del troquel. Las tuberías producidas mediante el método anterior tienen un diámetro exterior de 20 mm y un espesor de pared de 2 mm.

#### Ensayo de resistencia hidrostática

- 30 Una muestra de tubería se prepara de acuerdo con el método de ensayo utilizado en ISO 1167. El ensayo de resistencia hidrostática se realiza en una muestra de tubería a 20°C y a 12 MPa de presión de acuerdo con los requisitos de EN 12201-2; y el ensayo de resistencia hidrostática se realiza también en una muestra de tubería a 95°C y a 3,6 MPa de acuerdo con los requisitos de ISO 22391-2.

- 35 Las dimensiones y valores descritos aquí no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos citados. En cambio, a menos que se especifique lo contrario, cada una de dichas dimensiones pretende significar tanto el valor citado como un rango funcionalmente equivalente alrededor de ese valor. Por ejemplo, una dimensión descrita como “40 mm” pretende significar “aproximadamente 40 mm”.

- 40 Cada documento citado aquí, si lo hay, incluyendo referencias cruzadas o patentes o solicitudes relacionadas y cualquier solicitud de patente o patente a la que esta solicitud reivindique prioridad o beneficio de la misma, se incorpora aquí por referencia en su totalidad a menos que se excluya expresamente o se limite de otra manera. La citación de cualquier documento no es una admisión de que sea una técnica anterior con respecto a cualquier invención descrita o reivindicada aquí o que sola, o en cualquier combinación con cualquier otra referencia o referencias, enseñe, sugiera o describa dicha invención. Además, en la medida en que cualquier significado o definición de un término en este documento entre en conflicto con cualquier significado o definición del mismo término en un documento incorporado por referencia, prevalecerá el significado o definición asignada a ese término en este documento.

- 45 Mientras realizaciones particulares de la presente invención se han ilustrado y descrito, sería obvio para los expertos en la técnica que diversos otros cambios y modificaciones se pudiesen hacer sin apartarse del espíritu y alcance de la invención. Por lo tanto, se pretende cubrir en las reivindicaciones adjuntas todos los cambios y modificaciones que están dentro del alcance de esta invención.

50

**REIVINDICACIONES**

1. Una tubería fabricada a partir de una composición de copolímero de etileno/alfa-olefina que tiene:
    - a) una densidad de 0,935 a 0,955 g/cm<sup>3</sup>;
    - b) una relación de peso molecular promedio en peso a peso molecular promedio en número, Mw/Mn, de 3 a 10;
    - c) un peso molecular promedio z, Mz, de 200 Kg/mol a 500 Kg/mol; y
    - d) un valor de PENT determinado de acuerdo con ASTM F1473-13 de más de 500 horas a 80°C y 2,4 MPa;
- 5 en donde la tubería tiene una resistencia hidrostática de tubería, determinada de acuerdo con ISO 1167, de más de 100 horas a 20°C y 12,0 MPa como se especifica en EN 12201-2.
- 10 2. La tubería de la reivindicación 1, en donde la tubería muestra además una resistencia hidrostática de tubería, determinada de acuerdo con ISO 1167, de al menos 1.000 horas a 95°C y 3,6 MPa como se especifica en ISO 22391-2.
  3. La tubería de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición muestra además una relación de viscosidad a cizallamiento cero, ZSVR, de 1,5 a 20.
  - 15 4. La tubería de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición muestra además una viscosidad dinámica,  $\eta^*$ , a 100 rad/s y 190°C de menos de 2.000 Pa.s.
  5. La tubería de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición muestra además una viscosidad dinámica,  $\eta^*$ , a 0,1 rad/s y 190°C de 10.000 a 70.000 Pa.s.
  - 20 6. La tubería de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición tiene una densidad de 0,940 a 0,952 g/cm<sup>3</sup>.
  7. La tubería de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición tiene una relación de peso molecular promedio en peso a peso molecular promedio en número, Mw/Mn, de 3 a 6.
  8. La tubería de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición tiene un peso molecular promedio z, Mz, de 300 Kg/mol a 450 Kg/mol.
  - 25 9. La tubería de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición tiene un valor de PENT de más de 1.000 horas determinado de acuerdo con ASTM F1473-13 a 80°C y 2,4 MPa.
  10. La tubería de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición tiene un valor de PENT de más de 1.500 horas determinado de acuerdo con ASTM F1473 a 80°C y 2,4 MPa.
  - 30 11. Una composición de copolímero de etileno/alfa-olefina adecuada para aplicaciones de tuberías, en donde la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina tiene:
    - a) una densidad de 0,935 a 0,955 g/cm<sup>3</sup>;
    - b) una relación de peso molecular promedio en peso a peso molecular promedio en número, Mw/Mn, de 3 a 10;
    - c) un peso molecular promedio z, Mz, de 200 Kg/mol a 500 Kg/mol
    - d) un valor de PENT determinado de acuerdo con ASTM F1473-13 de más de 500 horas a 80°C y 2,4 MPa;
- en donde cuando la composición se forma en una tubería monocapa, la tubería tiene una resistencia hidrostática de tubería, determinada de acuerdo con ISO 1167, de más de 100 horas a 20°C y 12,0 MPa como se especifica en EN 12201-2.
- 40 12. La composición de la reivindicación 11, en donde la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina comprende un primer componente y un segundo componente, en donde el primer componente es un copolímero de etileno/alfa-olefina homogéneamente ramificado, y el segundo componente es un homopolímero de etileno, un copolímero de etileno/alfa-olefina homogéneamente ramificado, o un copolímero de etileno/alfa-olefina heterogéneamente ramificado.
  - 45 13. La composición de las reivindicaciones 11 o 12, en donde la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina comprende un primer componente y un segundo componente, en donde el primer componente es un copolímero de etileno/alfa-olefina homogéneamente ramificado, y el segundo componente es un copolímero de etileno/alfa-olefina homogéneamente ramificado.



14. Un artículo formado a partir de la composición de las reivindicaciones 11, 12, o 13, en donde el artículo es un accesorio de tubería.