



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 296 810**

51 Int. Cl.:
C08J 3/28 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01975904 .2**
86 Fecha de presentación : **02.10.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1328572**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **23.07.2003**

54 Título: **Composiciones de propileno entrecruzadas y termorretráctiles.**

30 Prioridad: **16.10.2000 CA 2323307**
06.11.2000 US 705954
06.11.2000 CA 2325217

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2008

73 Titular/es: **ShawCor Ltd.**
25 Bethridge Road
Toronto, Ontario M9W 1M7, CA

72 Inventor/es: **Jackson, Peter y**
Heydrich, Marcus, P.

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 296 810 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

Composiciones de polipileno entrecruzadas y termorretráctiles.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones poliméricas y sus usos, y más particularmente a composiciones de polipropileno entrecruzadas con elastómeros de etileno-propileno, y sus usos como materiales de recubrimiento y aislamiento, particularmente aquellos que son termorretráctiles, pero no necesariamente limitado a ellos.

10 Antecedentes de la invención

Los polipropilenos resultan idealmente adecuados para la preparación de recubrimientos y aislamientos diseñados para uso a temperaturas de operación superiores a aquellas que pueden resistir otras poliolefinas tales como, por ejemplo, el polietileno, que exhibe temperaturas de ablandamiento y de fusión más bajas. Otras características atractivas son su elevada rigidez y tenacidad, bajo coste y densidad relativamente baja. Las aplicaciones para estos recubrimientos y aislamientos incluirán el aislamiento polimérico para hilos y cables eléctricos, fundas protectoras contra la corrosión para uniones de tuberías de transmisión de alta temperatura, termorretráctiles, tuberías termorretráctiles o formas para aislamiento eléctrico y protección mecánica, o en aplicaciones que necesiten mayor tenacidad y rigidez que la que se logra con los sistemas basados en polietileno. Por ejemplo, las fundas termorretráctiles usadas para la protección contra la corrosión de las uniones de tuberías de alta temperatura son necesarias para mantener la estabilidad dimensional y la integridad a la temperatura de operación de la tubería de distribución. Por consiguiente es necesario usar un material, tal como el polipropileno, con una temperatura de ablandamiento o punto de fusión suficientemente elevado para evitar que la funda del tubo se mueva o balancee a la temperatura de operación continua de la tubería de distribución.

Además, para maximizar la estabilidad térmica y las propiedades físicas, es necesario impartir algunas características termoendurecibles al material. Esto se realiza entrecruzando el polímero hasta un grado necesario. El entrecruzamiento resulta también necesario para la producción de artículos termorretráctiles para impartir características controladas de retracción. El objeto de esta invención es proporcionar un medio para preparar composiciones termorretráctiles, entrecruzadas, basadas predominantemente en polipropileno, que puedan usarse en las aplicaciones descritas, pero no necesariamente limitado a ellas.

Los polímeros en los que las unidades de cadena predominantes comprenden una alfa olefina, tales como los polipropilenos, son conocidos porque de preferencia se despolimerizan o degradan cuando se exponen a los radicales libres necesarios para llevar a cabo el entrecruzamiento. Por consiguiente, a diferencia de materiales similares, a saber poliolefinas tales como polietilenos y copolímeros de polietileno, no es posible entrecruzar materiales basados en polipropileno hasta niveles satisfactorios como resulta necesario, por ejemplo, en la producción de artículos termorretráctiles tales como tuberías, láminas y formas moldeadas, usando procedimientos convencionales de entrecruzamiento con radicales libres, tales como irradiación con haz de electrones, irradiación gamma, o entrecruzamiento promovido por peróxidos.

El trabajo descrito en las Patentes de EEUU N° 3.717.559 y 4.424.293, por ejemplo, muestra que ciertos polipropilenos con la adición de promotores de entrecruzamiento de acrilato pueden entrecruzarse mediante irradiación hasta niveles satisfactorios para la producción de espuma de polipropileno. Sin embargo, la fuerza elástica y la elongación de esos materiales a temperaturas por encima del punto de fusión resultaron ser completamente insuficientes para impartir resistencia a temperatura elevada y las características de recuperación controlada necesarias para la producción y rendimiento satisfactorios de los productos termorretráctiles descritos anteriormente, y para conferir la resistencia a la deformación y al fallo mecánico a temperaturas elevadas del aislamiento eléctrico, y productos similares. Por consiguiente es necesario recurrir a procedimientos alternativos para proporcionar el entrecruzamiento necesario de los polipropilenos.

El documento US-A-6212433 describe composiciones para películas tensadas y retraídas que comprenden una mezcla de copolímeros de polipropileno y etileno que pueden entrecruzarse.

El documento WO-A-00/69930 describe en un ejemplo una composición de polipropileno y EPDM, que puede entrecruzarse por radiación y usarse para películas retraídas.

Resumen de la invención

La presente invención soluciona los problemas discutidos previamente en la técnica anterior proporcionando un medio a través del cual puede entrecruzarse una composición predominantemente basada en polipropileno mediante irradiación hasta el nivel necesario para la producción de artículos termorretráctiles y productos de aislamiento funcionales de altas temperaturas mediante la mezcla del polipropileno con un polímero que es altamente sensible al entrecruzamiento por irradiación.

Por consiguiente, entrecruzando tal mezcla de polímeros, el componente sensible a la radiación se entrecruzarán de preferencia previo a que el polipropileno pueda despolimerizarse en un grado mayor, y formará de esta manera lo que puede denominarse una red interpenetrada entrecruzada con el componente predominantemente no entrecruzado. El

ES 2 296 810 T3

entrecruzamiento también actúa estabilizando la mezcla a través de la compatibilización de los dos componentes relativamente no miscibles induciendo una interacción química en la interfase de los dos componentes. Como resultado, la mezcla exhibe las propiedades de un sistema entrecruzado manteniendo el rendimiento a temperatura elevada, la estabilidad y la tenacidad de un material semicristalino, predominantemente basado en polipropileno. La red entrecruzada permite calentar el material a temperaturas cercanas o por encima del punto de ablandamiento sin que se produzca fusión, de manera que pueda tensarse una cantidad predeterminada sin romperse, y a continuación congelarse en el estado tensado. El calentamiento posterior del material tensado, entrecruzado a temperaturas cercanas o por encima del punto de ablandamiento causará la recuperación aproximadamente hasta sus dimensiones originales, sin tensar.

En esta invención, un elastómero del etileno-propileno, a saber un copolímero de etileno-propileno o goma (EPM o EPR) o, de más preferencia, un terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), y, de mayor preferencia, un terpolímero de etileno-propileno-dieno polimerizado usando catalizadores de metaloceno (denominado en este documento mEPDM), por ejemplo, los materiales EPDM de Nordel IP, que incluyen las versiones altamente cristalinas, desarrollados por DuPont Dow Elastomers L.L.C. usando su tecnología de catalizadores de geometría limitada INSITE®, o una mezcla de los mismos, proporciona la sensibilidad al entrecruzamiento necesaria para mezclas con polipropileno.

Los terpolímeros mEPDM de preferencia, se preparan copolimerizando propileno con otros comonómeros, específicamente etileno y un monómero de dieno usualmente elegido de 5-etilideno-2-norborneno, dicitropentadieno, o, 1,4-hexadieno, usando un catalizador de geometría limitada, de sitio único, altamente estereoespecífico, o así llamado catalizador metaloceno. Estos difieren sustancialmente de los materiales EPDM existentes producidos usando catalizadores de coordinación de Ziegler Natta convencionales en que es posible controlar más precisamente la cantidad y posición de los comonómeros dentro de la estructura del polímero proporcionando una distribución de peso molecular más precisa y una arquitectura molecular más regular, dando como resultado una cristalinidad más elevada, por ejemplo, y propiedades superiores del material. De mayor importancia con respecto a la invención actual, resulta posible ajustar los niveles de comonómeros para lograr una óptima sensibilidad del mEPDM al entrecruzamiento por medio de irradiación con haces de electrones.

En esta invención los polipropilenos adecuados incluirán aquellos materiales conocidos comúnmente en la industria como homopolímeros de polipropileno, o copolímeros de polipropileno, siendo estos últimos típicamente copolímeros de propileno y etileno. Además, dichos polipropilenos incluyen polipropilenos modificados con grupos funcionales reactivos, como ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, acrilatos, metacrilatos y anhídridos.

Como alternativa, puede incorporarse otro u otros materiales para actuar como compatibilizadores o agentes de modificación para el elastómero de etileno-propileno y el polipropileno. Tales materiales incluirán poliolefinas tales como polietilenos y copolímeros de polietileno, que incluyen aquellos conocidos en la industria como polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, polietileno lineal de baja densidad, y aquellos basados en etileno-buteno, etileno-hexeno, etileno-octeno, etileno-vinil-acetato, etileno-metil-acrilato, etileno-etil-acrilato, etileno-butil-acrilato, polibuteno-1, 1,2- y 1,4-polibutadienos, polioctanómeros, ionómeros y materiales similares, y particularmente aquellos preparados usando catalizadores de metaloceno; poliolefinas modificadas con grupos funcionales reactivos, tales como ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, acrilatos, metacrilatos y anhídridos; y copolímeros de bloque, tales como estireno-butadieno, estireno-butadieno-estireno, estireno-etileno/propileno y estireno-etileno/butileno-estireno, incluyendo versiones funcionalizadas de los mismos.

La mezcla de los componentes poliméricos y cualquier otro componente, puede realizarse *in-situ* con formación del material durante el proceso de fusión, o previo a la formación, mediante mezclado en estado de fusión usando una máquina designada para tal objeto, tal como una mezcladora de doble husillo, una mezcladora, o un dosificador interno de lotes.

Se da la forma del artículo deseado a la composición mezclada mediante técnicas de procesamiento en estado de fusión tales como extrusión y moldeo, que incluyen procesamientos multicapa, por ejemplo, coextrusión de la mezcla con otro material para formar capas diferentes pero íntimamente ligadas. El artículo formado de esta manera se entrecruza a continuación mediante radiación, por ejemplo con haz de electrones, radiación gamma o ultravioleta. El artículo entrecruzado puede tensarse posteriormente a una temperatura elevada y a continuación congelarse en el estado tensado para crear un artículo que puede recuperar sus dimensiones originales sin tensar cuando se aplica suficiente calor. Los ejemplos de los artículos mencionados anteriormente incluirán tuberías extruidas, láminas, y aislamientos eléctricos, y formas de aislamiento moldeadas por inyección, compresión o soplado, tales como terminales, fundas de salida para cables, incluyendo versiones termorretráctiles de dichos ejemplos.

Por consiguiente, en un aspecto de la invención, la presente invención proporciona un artículo termorretráctil que comprende una composición entrecruzada, que comprende un homopolímero o un copolímero de polipropileno y un elastómero de etileno-propileno que comprende desde 85 hasta 95 por ciento en peso de etileno; que se forma por medio de un procedimiento que comprende:

i) crear una mezcla del homopolímero o copolímero de polipropileno y el elastómero de etileno-propileno mezclando en estado de fusión, caracterizada porque el homopolímero o copolímero de polipropileno comprende desde 10 hasta 60 por ciento en peso de la mezcla y porque el elastómero de etileno-propileno comprende desde 40 hasta 90 por ciento en peso de la mezcla;

ii) procesar en estado de fusión la mezcla producida en i) para producir un material procesado en estado de fusión;

ES 2 296 810 T3

iii) entrecruzar el material procesado en estado de fusión producido en ii) por medio de la exposición a radiación para producir un material entrecruzado; y

iv) tensar el material entrecruzado a una primera temperatura cercana o superior al punto de ablandamiento o punto de fusión y enfriarlo posteriormente hasta una segunda temperatura por debajo de su punto de ablandamiento o punto de fusión, para congelar de esta manera el material entrecruzado en su forma tensada.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un artículo termorretráctil que comprende una composición entrecruzada, que comprende un homopolímero o copolímero del polipropileno y un elastómero del etileno-propileno que comprende desde 85 hasta 95 por ciento en peso de etileno; que se forma por medio de un procedimiento que comprende:

i) crear una mezcla del homopolímero o copolímero de polipropileno y el elastómero de etileno-propileno mezclando en estado de fusión, caracterizada porque el homopolímero o copolímero de polipropileno comprende desde 80 hasta 90 por ciento en peso de la mezcla;

ii) procesar en estado de fusión la mezcla producida en i) para producir un material procesado en estado de fusión;

iii) entrecruzar el material procesado en estado de fusión producido en ii) por medio de la exposición a radiación para producir un material entrecruzado; y

iv) tensar el material entrecruzado a una primera temperatura cercana o superior al punto de ablandamiento o punto de fusión y enfriarlo posteriormente hasta una segunda temperatura por debajo de su punto de ablandamiento o punto de fusión, para congelar de esta manera el material entrecruzado en su forma tensada.

Descripción detallada de formas de realización de preferencia

El entrecruzamiento de poliolefinas, en particular polietileno y copolímeros de polietileno, por medio de radiación, y en particular por medio de haz de electrones y radiación gamma, es un procedimiento establecido y bien conocido para conferir resistencia a altas temperaturas y para la producción de artículos termorretráctiles. Sin embargo, el uso de esta tecnología está bloqueado por la preferencia del polipropileno de despolimerizar o degradar a través del procedimiento de escisión de cadena molecular cuando se somete a los niveles de radiación necesarios para conferir las propiedades anteriormente mencionadas para aplicaciones prácticas diferentes de extensiones menores de cadena necesarias para la estabilización de productos de espuma. Este problema se ha solucionado en la presente invención mezclando el propileno predominantemente no entrecruzable por radiación con un elastómero de etileno-propileno predominantemente entrecruzable por radiación, de preferencia un terpolímero de etileno-propileno dieno.

El polipropileno usado en la presente invención puede seleccionarse de cualquiera de las clases conocidas como homopolímeros o copolímeros de polipropileno, de preferencia isotácticos en la naturaleza, con una viscosidad de fusión de preferencia similar a la del elastómero de etileno-propileno con el que se mezcla en fundido.

El polipropileno se añade a la mezcla en la cantidad desde 10 hasta 60 por ciento, o en una cantidad de entre 80 y 90 por ciento en peso de la mezcla.

El elastómero de etileno-propileno usado en la presente invención puede elegirse de la clase de materiales conocida como copolímeros, gomas o elastómeros de etileno propileno (EPM o EPR), de más preferencia de aquellas conocidas como terpolímeros o elastómeros de etileno-propileno dieno (EPDM), y de mayor preferencia de aquellos terpolímeros o elastómeros de etileno-propileno dieno polimerizados usando catalizadores de sitio único o metaloceno (mEPDM), o mezclas de los mismos. El elastómero de etileno-propileno se selecciona de preferencia con una viscosidad de fusión similar a la del polipropileno a la misma temperatura y bajo las mismas condiciones de cizalla para el procesamiento de la mezcla.

Los elastómeros de etileno propileno comprenden de preferencia 85 a 95% de etileno. Los terpolímeros de etileno-propileno dieno comprenden además 0,5 a 10% de monómero de dieno usualmente elegido de 5-etilideno-2-norborneno, dicitlopentadieno, o 1,4-hexadieno, y de preferencia 5-etilideno-2-norborneno.

En una forma de realización, el elastómero de etileno propileno se añade a la mezcla en una cantidad desde 40 hasta 90% en peso de la mezcla.

El polipropileno se mezcla en estado de fusión con el elastómero de etileno-propileno, y, opcionalmente con uno o más de una serie de ingredientes tales como sensibilizadores de radiación o promotores de entrecruzamiento, estabilizadores de uv, cargas minerales, coadyuvantes del procedimiento y similares, para formar una composición según la invención.

El compatibilizante puede seleccionarse de uno o más los polipropilenos, materiales EPM, EPR, EPDM y mEPDM descritos anteriormente; otros elastómeros de etileno-propileno: poliolefinas tales como polietilenos y copolímeros de polietileno, incluyendo aquellos conocidos en la industria como polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, polietileno lineal de baja densidad, y aquellos basados en etileno-buteno, etileno-hexeno, etileno-octeno, etileno-

ES 2 296 810 T3

vinil-acetato, etieno-metil-acrilato, etileno-etil-acrilato, etileno-butil-acrilato, polibuteno-1, 1,2- y 1,4-polibutadienos, poliactanómeros, ionómeros, y materiales similares, y particularmente aquellos preparados usando catalizadores de metaloceno; poliolefinas modificadas con grupos funcionales reactivos, tales como ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, acrilatos, metacrilatos y anhídridos; y copolímeros de bloque, tales como estireno-butadieno, estireno-butadieno-estireno, estireno-etileno/propileno y estireno-etileno/butileno-estireno incluyendo versiones funcionalizadas de los mismos.

La función del compatibilizante es promover la miscibilidad del polipropileno y el elastómero de etileno-propileno cuando se mezclan juntos. El compatibilizante se añade de preferencia en una cantidad desde aproximadamente 1 hasta 50% y de mayor preferencia desde aproximadamente 5 hasta 10% en peso de la mezcla. No resultará necesaria la adición de un compatibilizante cuando el polipropileno y el elastómero de etileno-propileno exhiben miscibilidad natural satisfactoria.

El sensibilizador de radiación o el promotor de entrecruzamiento, si son necesarios, pueden seleccionarse de preferencia de la familia de monómeros multifuncionales de acrilato o metacrilato típicamente usados como promotores de entrecruzamiento para polímeros basados en poliolefinas. Los monómeros de preferencia incluirán trimetilol propano triacrilato, trimetilol propano trimetacrilato y tetrametilol tetraacrilato. El sensibilizador de radiación se añadirá en una cantidad desde aproximadamente 0,25 hasta 2,5%, y de preferencia 0,5 hasta 1,5% en peso de la mezcla. La función del sensibilizador de radiación es hacer a la composición de polímero más susceptible al entrecruzamiento por haz de electrones (beta), o radiación gamma, permitiendo alcanzar de esta manera un nivel dado de entrecruzamiento con menos dosis de radiación y energía que si no se usara un sensibilizador. No será necesaria la adición del promotor de entrecruzamiento si la mezcla de polímeros es por sí misma suficientemente sensible a la radiación para lograr el grado necesario de entrecruzamiento.

El estabilizador antioxidante puede elegirse de cualquier antioxidante o mezcla de antioxidantes diseñados para prevenir la degradación de la mezcla basada en polipropileno durante el procedimiento de fusión y posterior envejecimiento por calor del producto final. Los ejemplos de antioxidantes y estabilizadores del procedimiento adecuados incluirán aquellas clases de productos químicos conocidos como antioxidantes bloqueados de fenol y estabilizadores de fosfito. Estos se añadirán típicamente en una cantidad desde aproximadamente 0,1 hasta 5% en peso de la mezcla dependiendo de las propiedades de envejecimiento necesarias y el tipo y cantidad de otros ingredientes desestabilizadores en la composición, por ejemplo aprestos ignífugos halogenados o cargas minerales. Debe notarse además que estos antioxidantes, si se añaden en cantidades suficientes, actuarán como “de radiación” reduciendo la eficacia de la radiación para inducir la reacción de entrecruzamiento deseada y tendiendo a reducir el grado de entrecruzamiento obtenible para una dosis de radiación dada.

Los anteriores constituyentes de la mezcla pueden homogeneizarse en estado de fusión *in situ* con formación del producto final durante el procedimiento de fusión, o previo a la formación mezclando en estado de fusión usando una máquina diseñada específicamente para ese objeto, tal como una mezcladora de doble husillo, una mezcladora, o un dosificador interno de lotes.

A continuación se describe un procedimiento para preparar un artículo basado en polipropileno entrecruzable por radiación:

Se mezclan en estado de fusión un copolímero de polipropileno y un elastómero mEPDM junto con un sensibilizador de radiación, estabilizador antioxidante y un agente de pigmentación en una amasadora continua de Buss con husillo oscilante, a una temperatura por encima del punto de fusión de la composición, para formar un compuesto totalmente dispersado que a continuación se transforma en granza y se almacena para el procesamiento posterior.

A continuación se procesa el compuesto en forma de granza en estado fundido, por ejemplo se extruye, coextruye, o moldea, dando el artículo deseado. A continuación se entrecruza el artículo producido de esa manera sometándolo a radiación de haz de electrones de una dosis de aproximadamente entre 1 y 15 megarads en un acelerador de haces de electrones, por ejemplo un “Dynamitron” fabricado por Radiation Dynamic Inc. La dosis usada depende de las propiedades finales del artículo requerido. Una dosis muy baja dará como resultado un artículo con un bajo grado de entrecruzamiento, pobre tenacidad mecánica y una tendencia al ablandamiento prematuro o a la fusión a temperaturas elevadas. Una dosis muy alta puede dar como resultado la degradación del componente de polipropileno con un deterioro resultante inaceptable de las propiedades mecánicas. Se ha encontrado que una dosis de preferencia para la fabricación de artículos termorretráctiles es de aproximadamente 5 megarads.

El artículo producido de esta manera exhibe la propiedad de ablandamiento pero no de fusión cuando se vuelve a calentar por encima de su punto de ablandamiento o punto de fusión cristalina. Esto resulta deseable para la fabricación de artículos termorretráctiles, ya que el polímero puede tensarse más allá de las dimensiones originales extruido o moldeado sin ruptura usando fuerzas relativamente bajas, y puede posteriormente congelarse en el estado tensado enfriando rápidamente hasta una temperatura inferior al punto de ablandamiento o fusión. El tensado puede realizarse por medios mecánicos, neumáticos o hidráulicos. En este punto los entrecruzamientos tensados se mantienen en un estado estable por medio de las regiones sólidas cristalinas, formadas nuevamente de los componentes poliméricos. Un nuevo calentamiento posterior del artículo tensado por encima del punto de fusión causará que las regiones cristalinas se vuelvan a fundir y que la estructura vuelva a sus dimensiones originales extruida o moldeada. El entrecruzamiento también evita que el artículo se vuelva líquido durante este proceso de retracción.

ES 2 296 810 T3

La invención se ilustra además por medio de los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

5 Un copolímero de polipropileno de densidad 0,90 g/cm³ e índice de fluidez 0,45 dg/min (Profax 7823 de Montell Polyolefins), y un terpolímero mEPDM de densidad 0,921, Viscosidad de Mooney 10 (a 125°C), con un contenido de etileno de 90% y contenido de etilideno norborneno de 4,9% (Nordel IP 4920 de DuPont Dow Elastomers), se homogeneizan en estado de fusión con un promotor de entrecruzamiento de trimetilol propano triacrilato, (SR-351 de Sartomer, Co.) y una mezcla de estabilizadores bloqueados de fenol y fosfito, (Irganox B225 de Ciba Speciality
10 Chemicals) en las cantidades que se muestran en la Tabla 1 usando una amasadora continua de Buss con prensa de husillo oscilante a una temperatura de aproximadamente 180°C, a continuación se carga la mezcla homogénea dispersada a través de un dispositivo de placa caliente secador y formador de granza.

15 TABLA 1

Material de Polipropileno Entrecruzable por Radiación

Ingrediente	Peso
Polipropileno	60
mEPDM	40
Promotor de Entrecruzamiento*	4
Antioxidante**	3,3

20 *Añadido como un lote principal al 50% en polietileno

25 **Añadido como un lote principal al 15% en polietileno

Ejemplo 2

30 En otro ejemplo, la composición se prepara como en el Ejemplo 1 excepto en que no se incluye el promotor de entrecruzamiento en la formulación.

Ejemplo 3

40 En otro ejemplo, la composición se prepara como en el Ejemplo 1 excepto en que se reemplaza el terpolímero mEPDM por un terpolímero EPDM convencional de densidad 0,87 g/cm³, Viscosidad de Mooney 50 (a 125°C), contenido de etileno de 75% y contenido de etilideno norborneno de 4,5% (Royalene IM7200 de Uniroyal Chemical Co.).

Ejemplo 4

45 Este ejemplo describe la producción de una lámina termorretráctil, extruida, entrecruzada según la presente invención.

50 Se cargaron las granzas compuestas producidas según el Ejemplo 1, 2 ó 3 a través de una extrusora de un husillo único D/I 24:1 equipada con una salida de lámina de una capa a una temperatura de fusión de aproximadamente 200°C. Se ajustó la lámina hasta las dimensiones requeridas de anchura, espesor y orientación pasándola a través de una calandra de 3 rodillos, enfriada, y se la hizo avanzar a continuación sobre rieles. Además, podía coextruirse la lámina con un segundo material de composición similar o diferente para crear una estructura laminada con diferentes propiedades funcionales en cada capa, por ejemplo una lámina de polipropileno, recubierta con adhesivo.

55 A continuación se entrecruzó la lámina con una dosis de aproximadamente 5 megarads usando un acelerador de haces de electrones Radiation Dynamics "Dynamitron", y posteriormente se sometió a pruebas para determinar el grado de entrecruzamiento alcanzado y las propiedades mecánicas indicadas en la Tabla 2. Para la composición descrita en el Ejemplo 1, los resultados en la Tabla 2 también ilustran el efecto de diferentes dosis de radiación sobre las propiedades de la lámina.

60 A continuación se calentó nuevamente la lámina entrecruzada hasta una temperatura cercana o superior al punto de ablandamiento o punto de fusión de la composición, y posteriormente se tensó usando un extensor mecánico de dirección transversal o de dirección de la máquina. Mientras permanecía en el estado tensado, se enfrió la lámina rápidamente usando aire, agua u otro medio adecuado para bajar el punto de ablandamiento o el punto de fusión cristalina de la composición para fijar la lámina a las dimensiones en estado tensado. La lámina puede, previo o tras el tensado, laminarse por extrusión o recubrirse con otra capa de material con diferentes propiedades funcionales, tal como un adhesivo termoactivado.

TABLA 2

Resultados de pruebas para la lámina entrecruzada

Propiedad	Valor de la Propiedad con Dosis Específica de Radiación					
	Ejemplo 1					
	0	5,3	9,5	13,3	Ejemplo 2	
Dosis (Mrad)	0	5,3	9,5	13,3	5,3	
Fración de Gel (grado % de entrecruzamiento)	0	67	63	62	50	
Resistencia a la Tracción en Caliente a 200 °C y Elongación 100% (MPa)	0,0034	0,3445	0,4685	0,4823	0,2825	
Elongación Final en Caliente a 200 °C (%)	170	230	150	150	360	
Resistencia Final a la Tracción a 23 °C (MPa)	37,206	32,383	34,45	30,316	37,90	
Elongación Final a 23 °C (%)	700	490	480	440	560	
Módulo Elástico a la Flexión (MPa)	206,70	289,38	427,18	344,50	275,60	

ES 2 296 810 T3

Ejemplo 5

5 Se fabricó una tubería termorretráctil extruyendo la composición del Ejemplo 1, 2 ó 3 en un corte de sección tubular, irradiando el tubo extruido con un haz de electrones a una dosis de aproximadamente 5 megarad, calentando el tubo entrecruzado formado de esa manera hasta una temperatura cercana o por encima del punto de ablandamiento o del punto de fusión de la composición, tensando el tubo calentado por medios mecánicos o neumáticos mientras se mantenía a esta temperatura, y finalmente enfriando rápidamente el tubo con aire o agua hasta una temperatura inferior al punto de ablandamiento o punto de fusión cristalina manteniendo la tubería en el estado tensado.

10 Aunque la invención se describió en relación a ciertas formas de realización de preferencia, podrá apreciarse que no se pretende limitarla a las mismas. Más bien, se pretende que la invención abarque todas las formas de realización comprendidas dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 296 810 T3

REIVINDICACIONES

1. Un artículo termorretráctil que comprende una composición entrecruzada, que comprende un homopolímero o copolímero de polipropileno y un elastómero de etileno-propileno que comprende desde 85 hasta 95 por ciento en peso de etileno; que se forma por medio de un procedimiento que comprende:

i) crear una mezcla del homopolímero o copolímero de polipropileno y el elastómero de etileno-propileno mezclando en estado de fusión, **caracterizada** porque el homopolímero o copolímero de polipropileno comprende desde 10 hasta 60 por ciento en peso de la mezcla y porque el elastómero de etileno-propileno comprende desde 40 hasta 90 por ciento de la mezcla;

ii) procesar en estado de fusión la mezcla producida en i) para producir un material procesado en estado de fusión;

iii) entrecruzar el material procesado en estado de fusión producido en ii) por medio de la exposición a radiación para producir un material entrecruzado; y

iv) tensar el material entrecruzado a una primera temperatura cercana o superior al punto de ablandamiento o punto de fusión y enfriarlo posteriormente hasta una segunda temperatura por debajo de su punto de ablandamiento o punto de fusión, para congelar de esta manera el material entrecruzado en su forma tensada.

2. Un artículo termorretráctil que comprende una composición entrecruzada, composición entrecruzada que comprende un homopolímero o copolímero de polipropileno y un elastómero de etileno-propileno que comprende desde 85 hasta 95 por ciento en peso de etileno; artículo que se forma por medio de un procedimiento que comprende:

i) crear una mezcla del homopolímero o copolímero de polipropileno y el elastómero de etileno-propileno mezclando en estado de fusión, **caracterizada** porque el homopolímero o copolímero de polipropileno comprende desde 80 hasta 90 por ciento en peso de la mezcla;

ii) procesar en estado de fusión la mezcla producida en i) para producir un material procesado en estado de fusión;

iii) entrecruzar el material procesado en estado de fusión producido en ii) por medio de la exposición a radiación para producir un material entrecruzado; y

iv) tensar el material entrecruzado a una primera temperatura cercana o superior al punto de ablandamiento o punto de fusión y enfriarlo posteriormente hasta una segunda temperatura por debajo de su punto de ablandamiento o punto de fusión, para congelar de esta manera el material entrecruzado en su forma tensada.

3. El artículo termorretráctil según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el homopolímero o copolímero de polipropileno comprende desde 40 hasta 60 por ciento en peso de la mezcla.

4. El artículo termorretráctil según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el copolímero de polipropileno comprende un copolímero de propileno y etileno.

5. El artículo termorretráctil según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el homopolímero de polipropileno está funcionalizado con uno o más grupos funcionales reactivos seleccionados del grupo constituido por ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, acrilatos, metacrilatos y anhídridos.

6. El artículo termorretráctil según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el elastómero de etileno-propileno se selecciona de uno o más miembros del grupo constituido por copolímeros de etileno-propileno y terpolímeros de etileno-propileno-dieno, y es de preferencia un terpolímero de etileno-propileno-dieno polimerizado usando un catalizador de metaloceno, de preferencia un catalizador de metaloceno de geometría limitada, de sitio único, altamente estereoespecífico.

7. El artículo termorretráctil según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el terpolímero de etileno-propileno-dieno se prepara por copolimerización de polipropileno con etileno y un monómero de dieno seleccionado del grupo constituido por etilideno-2-norborneno, dicitlopentadieno y 1,4-hexadieno.

8. El artículo termorretráctil según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el terpolímero de etileno-propileno-dieno comprende 0,5 a 10 por ciento en peso de monómero de dieno.

9. El artículo termorretráctil según la reivindicación 1 ó 2, que además comprende otro u otros ingredientes seleccionados del grupo constituido por sensibilizadores de radiación, promotores de entrecruzamiento, agentes de pigmentación, antioxidantes, termoestabilizadores, estabilizadores de UV, cargas minerales y coadyuvantes del procedimiento.

10. El artículo termorretráctil según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque la mezcla incluye hasta 10% en peso un compatibilizador seleccionado del grupo constituido por polietilenos seleccionados del grupo constituido por polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad y polietileno lineal de baja densidad; copolímeros

ES 2 296 810 T3

de polietileno basados en etileno-buteno, etileno-hexeno, etileno-octeno, etileno-vinil-acetato, etileno-metil-acrilato, etileno-etil-acrilato, etileno-butil-acrilato, preparados usando catalizadores de metaloceno; poliolefinas, incluyendo polipropileno, modificadas con grupos funcionales reactivos, seleccionados del grupo constituido por ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, acrilatos, metacrilatos y anhídridos; copolímeros de bloque seleccionados del grupo constituido por estireno-butadieno, estireno-butadieno-estireno, estireno-etileno/propileno y estireno-etileno/butileno-estireno, y versiones funcionalizadas de los mismos; y otros polímeros seleccionados del grupo constituido por polibuteno-1,1,2-polibutadienos, 1,4-polibutadienos, polioctanámeros e ionómeros.

11. El artículo termorretráctil según la reivindicación 10, **caracterizado** porque el compatibilizador comprende desde 5 hasta 10 por ciento de la mezcla.

12. El artículo termorretráctil según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque en etapas i) e ii) se llevan a cabo de manera simultánea, o **caracterizado** porque dicha etapa i) se lleva a cabo previo a la etapa ii) usando una máquina seleccionada del grupo constituido por una mezcladora continua de doble husillo, una amasadora mecánica, o un medidor interno de lotes.

13. El artículo termorretráctil según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el material procesado en estado de fusión se entrecruza por radiación de haces de electrones en un acelerador de haces de electrones, teniendo la radiación de haces de electrones una dosis aproximada de entre 1 y 15 megarads, de preferencia aproximadamente 5 megarads, seleccionando la dosis para que el artículo exhiba ablandamiento pero no fusión cuando se calienta el artículo por encima de su punto de ablandamiento o punto de fusión cristalina.

25

30

35

40

45

50

55

60

65